



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

**Estudio de un reactor de lecho catalítico para la producción  
de hidrógeno a partir de bioetanol**

Maestría en Ingeniería de Procesos

I.Q.I. Iván Rafael Martínez Cervantes

Director de Tesis:

Dr. José Luis Contreras Larios  
Departamento de Energía, UAM-A

Co-director de Tesis:

Dr. José Salmones  
Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE

---

## Trabajos derivados de esta tesis

Como resultado de este trabajo se generaron los siguientes reportes técnicos:

1. **Iván R. Martínez C.**, José L. Contreras, José Salmones, Gloria Pérez S. (2016). *Modelling of a Pack Bed Tubular Reactor for Production of Hydrogen by Bioethanol Steam Reforming*. Artículo en preparación.
2. **Iván R. Martínez C.**, José L. Contreras, Gloria Pérez S., José Salmones, Beatriz Zeifert. (a realizarse el próximo mes de septiembre 2016). *Producción de Hidrógeno a partir de Bioetanol con un catalizador de Ni-Co-Hidrotalcita (Estudio en reactor Integral)*. Congreso Iberoamericano de Catálisis 2016, Montevideo, Uruguay.
3. **Iván R. Martínez C.**, José Luis Contreras L., José Salmones, J. A. Colín L. y Carlos Tapia. (2015). *Modelado de un reactor de lecho catalítico para la producción de Hidrógeno a partir de Bioetanol mediante diferencias finitas utilizando Wolfram Mathematica®*. Memorias del 12° Congreso Interamericano de Computación Aplicado a la Industria de Procesos CAIP 2015, vol. 1, 10-11, Cartagena de Indias, Colombia.
4. **Iván R. Martínez C.** (2015). *Reporte de estancia de movilidad Internacional en Chemical Reactor Engineering Centre, University of Western Ontario, Canada*.

---

## Agradecimientos

Se agradece al gobierno mexicano quien mediante el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología otorgó el apoyo económico para realizar los estudios de maestría, así como la beca mixta de movilidad internacional.

Agradezco todo el apoyo recibido por mi familia, quienes estuvieron a mi lado en todo momento.

Al Dr. José Luis Contreras Larios, profesor de la Universidad Autónoma Metropolitana, por la oportunidad, confianza y apoyo para culminar este proyecto, así como los procedimientos realizados para concretar la movilidad Internacional. De la misma forma se agradece la colaboración, recursos y hospitalidad del Dr. Hugo de Lasa miembro director del Chemical Reactor Engineering Centre (CREC) de la Universidad de Western Ontario, Canadá. Reconociendo sinceramente al grupo de trabajo a su cargo en el (CREC) por el apoyo y facilidades brindadas durante el proceso de capacitación y adaptación en las instalaciones. Finalmente al coordinador del posgrado en ingeniería de procesos, Dr. Héctor Puebla por el apoyo otorgado durante la serie de trámites ante CONACyT.

---

# Índice.

## Capítulo 1 Introducción

### Resumen

1.1 Motivación.....	18
1.2 Justificación.....	21
1.3 Estado del Arte.....	23
1.3.1 Antecedentes.....	23
1.3.2 Propiedades del Hidrógeno.....	23
1.3.3 Métodos de Obtención de Hidrógeno.....	24
1.4 Hipótesis.....	26
1.5 Objetivos.....	26
1.5.1 Objetivo General.....	26
1.5.2 Objetivos Específicos.....	26
1.6 Estructura de la Tesis.....	27

## Capítulo 2 Marco Teórico

### Resumen

2.1 Síntesis de Hidrógeno.....	29
2.1.1 Electrólisis.....	29
2.1.2 Procesos Termoquímicos.....	32
2.1.3 Fotoelectroquímica.....	32
2.1.4 Fotoquímica.....	34
2.1.5 Producción a partir de Biomasa.....	35
2.2 Tecnologías de Conversión de Hidrógeno.....	38
2.2.1 Generación de Vapor por Combustión de Hidrógeno.....	38
2.2.2 Combustión Catalítica de Hidrógeno.....	39
2.2.3 Conversión Electroquímica.....	40
2.3 Reformación de Etanol.....	43
2.3.1 Desarrollo de Catalizadores para ESR.....	44
2.3.2 Hidrotalcita como Precursor.....	47
2.3.3 Reactores Tubulares.....	48

## Capítulo 3 Metodologías y Materiales

### Resumen

---

---

3.1 Modelado en Estado Estacionario.....	50
3.1.1 Balance de Materia Bidimensional.....	50
3.1.2 Balance de Energía Bidimensional.....	55
3.2 Transferencia de Masa y Calor durante la Reacción.....	57
3.2.1 Factor de Efectividad No Isotérmico.....	58
3.3 Método de Solución Numérica.....	61
3.3.1 Diferencias Finitas.....	61
3.3.2 Derivación.....	62
3.3.3 Ecuación Diferencial Parcial tipo Parabólica.....	62
3.3.4 Método Implícito.....	64
3.3.5 Aplicación del Método C-N.....	65
3.4 Propiedades de Transporte.....	72
3.4.1 Coeficiente de Difusión Efectivo.....	72
3.4.2 Coeficiente de Conducción Térmica Efectivo.....	74
3.5 Síntesis del Catalizador Ni-Co-Hidrotalcita-WOx.....	76
3.6 Caracterización del Catalizador Ni-Co-Hidrotalcita-WOx.....	77
3.6.1 Propiedades Físicas.....	78
3.6.2 Propiedades Químicas y Estructurales.....	82
3.7 Preparación de los Gránulos Catalíticos.....	83
3.8 Diseño y Construcción del Reactor Catalítico.....	85
3.9 Evaluación Catalítica.....	87
3.9.1 Procedimiento experimental.....	87

## Capítulo 4 Resultados

### Resumen

4.1 Catalizador Bimetálico.....	89
4.2 Construcción de Gránulo y Lecho Catalítico.....	89
4.3 Caracterización del Catalizador.....	91
4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	91
4.3.2 Patrones de Difracción (XRD).....	93
4.4 Propiedades de Transporte.....	95
4.4.1 Coeficiente de Difusión Efectivo.....	95
4.4.2 Coeficiente de Conducción Térmica Efectivo.....	96
4.5 Reactor Tubular de Lecho Empacado (PBTR).....	98
4.6 Simulación Matemática.....	98
4.6.1 Análisis de la Velocidad de Reacción Propuesta.....	99

---

---

4.6.2 Perfiles de Conversión y Temperatura del Reactor a 450°C.....	100
4.6.3 Perfiles de Conversión y Temperatura al aumentar la Temperatura a 500°C.....	104
4.6.4 Perfiles de Conversión y Temperatura al aumentar la Temperatura a 550°C.....	108
4.7 Análisis Preliminar del Tamaño de Paso Radial y Axial.....	111
4.7.1 Variación Radial de la Conversión a través de la Longitud Axial calculada a 450°C.....	112
4.7.2 Variación Radial de la Temperatura a través de la Longitud Axial calculada a 450°C.....	114
4.7.3 Disminución en el Tamaño de Paso Radial.....	114
4.7.4 Disminución en el Tamaño de Paso Axial.....	118
 Capítulo 5 Validación del Modelo Propuesto	
Resumen	
5.1 Perfiles de Temperatura y Conversión Experimental.....	120
5.1.1 Selectividad Experimental.....	121
5.2 Porcentaje de Error a través de la Solución Numérica.....	124
5.2.1 Porcentaje de Error a 450°C.....	124
5.2.2 Porcentaje de Error a 500°C.....	126
5.2.3 Porcentaje de Error a 550°C.....	128
 Capítulo 6 Conclusiones	
Resumen	
6.1 Resumen del Trabajo de Tesis.....	130
6.2 Conclusiones Principales.....	131
6.3 Trabajo Futuro.....	133
Referencias.....	134
 Apéndice	
Apéndice A. Codificación en Wolfram Mathematica®.....	140
Apéndice B. Propiedades de Transporte.....	145
B.1 Coeficiente de Difusión Efectivo.....	145
B.2 Coeficiente de Conductividad Térmica Efectiva.....	147
Apéndice C. Características Superficiales.....	150
C.1 Reporte Final HTB-1.....	150

---

---

C.2 Reporte Final HTB-2.....	153
C.3 Reporte Final HTB-3.....	156
Apéndice D. Características Estructurales.....	159
D.1 Patrones de Difracción HTB-1.....	159
D.2 Patrones de Difracción HTB-2.....	160
Apéndice E. Condiciones de Simulación Matemática.....	161
E.1 Valores Preliminares de Alimentación.....	161
Apéndice F. Evaluación Catalítica Experimental.....	162
F.1 Curvas de Calibración.....	162
F.2 Conversión y Selectividad.....	163
F.3 Velocidad de Reacción Experimental.....	164

---

## Índice de Figuras.

### Capítulo 2 Marco Teórico

Figura 2.1 Celda de producción de hidrógeno.....	32
Figura 2.2 Representación conceptual de una celda fotoelectroquímica.....	33
Figura 2.3 Separación fotoquímica de agua.....	34
Figura 2.4 Producción de hidrógeno, vía ESR.....	36
Figura 2.5 Producción de hidrógeno, vía pirólisis.....	37
Figura 2.6 Producción de energía en un pila de combustible.....	40
Figura 2.7 Catalizadores metálicos utilizados en ESR.....	45
Figura 2.8 Red tipo Hidrotalcita, LDHs.....	48

### Capítulo 3 Metodología y Materiales

Figura 3.1 Elemento de control en un reactor tubular.....	51
Figura 3.2 Concentración de reactivo limitante en función a la posición de gránulo catalítico.....	58
Figura 3.3 Factor de efectividad no isotérmico para reacciones de primer orden en gránulos catalíticos.....	60
Figura 3.4 Región de solución.....	61
Figura 3.5 Coordenadas en términos de incrementos.....	61
Figura 3.6 Nodos involucrados en el método explícito.....	63
Figura 3.7 Punto intermedio propuesto por Crank-Nicolson.....	64
Figura 3.8 Nodos involucrados en el método implícito.....	65
Figura 3.9 Mallado utilizado para aplicar método C-N.....	69
Figura 3.10 Gránulo catalítico con un sistema de porosos bidispersos.....	73
Figura 3.11 Procedimiento de mezclado.....	76
Figura 3.12 Adición de las soluciones precursoras.....	76
Figura 3.13 Clasificación de isothermas de adsorción y desorción, (fisisorción).....	80
Figura 3.14 Dispositivo de compactación.....	84
Figura 3.15 Montadora Buehler 2000.....	84
Figura 3.16 Diseño del PBTR para evaluación catalítica de HTB-3.....	85
Figura 3.17 Modelo isométrico de PBTR.....	85
Figura 3.18 Diagrama de flujo de las instalaciones de ESR.....	87



---

## Capítulo 4 Resultados

Figura 4.1 Catalizador bimetálico, HTB-1.....	89
Figura 4.2 Catalizador calcinado, HTB-2.....	89
Figura 4.3 Lecho catalítico preliminar construido de HTB-1.....	90
Figura 4.4 Gránulos catalíticos de HTB-1.....	90
Figura 4.5 Lecho catalítico para evaluación en ESR.....	91
Figura 4.6 a) Isotermas de HTB-1. b) Linealización de la Ec. de BET.....	91
Figura 4.7 a) Isotermas de HTB-2. b) Linealización de la Ec. de BET.....	92
Figura 4.8 a) Isotermas de HTB-3. b) Linealización de la Ec. de BET.....	92
Figura 4.9 Patrones de difracción, XRD HTB-1.....	93
Figura 4.10 Patrones de difracción, XRD HTB-2.....	94
Figura 4.11 a) Difusividad global. b) Coeficiente de difusión en región de poro, modelo de poros en desorden y de difusión efectivo.....	95
Figura 4.12 a) Conductividad de la fase fluida. b) Conductividad térmica del lecho catalítico.....	97
Figura 4.13 Conductividad térmica efectiva.....	97
Figura 4.14 Reactor tubular para ESR.....	98
Figura 4.15 Reactor previo a empaque catalítico.....	98
Figura 4.16 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 450°C.....	100
Figura 4.17 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 450°C.....	100
Figura 4.18 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 450°C.....	101
Figura 4.19 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 450°C.....	101
Figura 4.20 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 450°C.....	102
Figura 4.21 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 450°C.....	102
Figura 4.22 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 450°C.....	103
Figura 4.23 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 450°C.....	103
Figura 4.24 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 500°C.....	105
Figura 4.25 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 500°C.....	105

---

Figura 4.26 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 500°C.....	106
Figura 4.27 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 500°C.....	106
Figura 4.28 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 500°C.....	107
Figura 4.29 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 500°C.....	107
Figura 4.30 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 500°C.....	107
Figura 4.31 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 500°C.....	107
Figura 4.32 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 550°C.....	109
Figura 4.33 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 550°C.....	109
Figura 4.34 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 550°C.....	109
Figura 4.35 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias a 550°C.....	109
Figura 4.36 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 550°C.....	110
Figura 4.37 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 550°C.....	110
Figura 4.38 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 550°C.....	111
Figura 4.39 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal a 550°C.....	111
Figura 4.40 Perfil de conversión radial a 1.2 cm del lecho catalítico a 450°C.....	112
Figura 4.41 Perfil de conversión radial a 6 cm del lecho catalítico a 450°C.....	112
Figura 4.42 Perfil de conversión radial a la salida del lecho catalítico, 12 cm a 450°C.....	113
Figura 4.43 Perfil de temperatura radial a 450°C.....	114
Figura 4.44 Perfil de conversión radial a 1.2 cm del lecho catalítico con 12 puntos a 450°C.....	115
Figura 4.45 Perfil de conversión radial a 6 cm del lecho catalítico con 12 puntos a 450°C.....	115
Figura 4.46 Perfil de conversión radial a la salida del lecho catalítico con 12 puntos a 450°C.....	115

---

---

Figura 4.47 Perfil de temperatura radial con 12 puntos a 450°C.....	116
Figura 4.48 Perfil de conversión radial a 1.2 cm del lecho catalítico con 18 puntos a 450°C.....	117
Figura 4.49 Perfil de conversión radial a 6 cm del lecho catalítico con 18 puntos a 450°C.....	117
Figura 4.50 Perfil de conversión radial a la salida del lecho catalítico con 18 puntos a 450°C.....	117
Figura 4.51 Perfil de temperatura radial con 18 puntos a 450°C.....	118
Figura 4.52 Perfil de conversión promedio axial a 450°C.....	119
Figura 4.53 Perfil de temperatura promedio axial a 450°C.....	119

## Capítulo 5 Validación del Modelo Propuesto

Figura 5.1 Perfil de conversión experimental en el reactor.....	120
Figura 5.2 Perfil de temperatura experimental en el reactor.....	120
Figura 5.3 Selectividad de hidrógeno y subproductos a 450°C.....	121
Figura 5.4 Selectividad de hidrógeno y subproductos a 500°C.....	122
Figura 5.5 Selectividad de hidrógeno y subproductos a 550°C.....	123
Figura 5.6 Perfil de conversión promedio calculado y experimental a 450°C.....	124
Figura 5.7 Perfil de temperatura promedio calculado y experimental a 450°C.....	125
Figura 5.8 Perfil de temperatura en el centro del reactor calculado y experimental a 450°C.....	125
Figura 5.9 Perfil de conversión promedio calculado y experimental a 500°C.....	126
Figura 5.10 Perfil de temperatura promedio calculado y experimental a 500°C.....	126
Figura 5.11 Perfil de temperatura en el centro del reactor calculado y experimental a 500°C.....	127
Figura 5.12 Perfil de conversión promedio calculado y experimental a 550°C.....	128
Figura 5.13 Perfil de temperatura promedio calculado y experimental a 550°C.....	128
Figura 5.14 Perfil de temperatura en el centro del reactor calculado y experimental a 550°C.....	129

## Anexos

Figura F.1 Curva de calibración de H <sub>2</sub> .....	162
Figura F.2 Curva de calibración de CH <sub>4</sub> .....	162

---

---

Figura F.3 Curva de calibración de CO.....	162
Figura F.4 Curva de calibración de CO <sub>2</sub> .....	163

## Índice de Tablas.

### Capítulo 1 Introducción

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.....	24
Tabla 1.2 Viabilidad económica de producción de hidrógeno.....	25

### Capítulo 2 Marco Teórico

Tabla 2.1 Reacciones durante el proceso de ESR.....	43
---	----

### Capítulo 3 Metodología y Materiales

Tabla 3.1 Condiciones de operación donde son válidas las ecuaciones cinéticas.....	53
Tabla 3.2 Cantidad de sales precursoras iniciales para preparar 100 g de HTB-1.....	77

### Capítulo 4 Resultados

Tabla 4.1 Dimensiones de los gránulos catalíticos.....	90
Tabla 4.2 Características superficiales del catalizador.....	93
Tabla 4.3 Condiciones de operación en evaluación numérica y experimental.....	98
Tabla 4.4 Propiedades de transporte y termodinámica a 450°C.....	100
Tabla 4.5 Propiedades de transporte y termodinámica a 500°C.....	104
Tabla 4.6 Propiedades de transporte y termodinámica a 550°C.....	108

### Capítulo 5 Validación del Modelo Propuesto

Tabla 5.1 Porcentaje de error a 450°C.....	125
Tabla 5.2 Porcentaje de error a 500°C.....	127
Tabla 5.3 Porcentaje de error a 550°C.....	129

## Nomenclatura.

$A$	Área superficial, $m^2/g$ . Área transversal, $m^2$
$a$	Radio medio de poro, $A$ . En ec. B1.12, $cm$
$C_i$	Concentración del componente $i$ , $mol/vol$
$C_p$	Capacidad calorífica a presión constante, $KJ/(Kg \cdot K)$
$C_{p_i}$	Capacidad calorífica a presión constante del componente $i$ , $J/(mol \cdot K)$
$C_v$	Capacidad calorífica a volumen constante, $J/(mol \cdot K)$
$D$	Coefficiente de difusión, $cm^2/s$ . En ec. 3.9, $m^2/s$
$\bar{D}$	Coefficiente de difusión en poros, $cm^2/s$
$d$	Diámetro del reactor, $cm$
$d_p$	Diámetro de gránulo compactado, $cm$
$E$	Energía de activación, $KJ/Kmol$
$e_p$	Espesor de gránulo compactado, $cm$
$F$	Flujo molar, $Kmol/s$
$f$	Flujo másico, $Kg/h$
$G$	Velocidad superficial de alimentación, $Kg/(h \cdot m^2)$
$K$	Constante cinética,
$k$	Conductividad térmica como sustancia pura, $W/(m \cdot K)$
$K_G$	Conductividad térmica de una mezcla gaseosa, $W/(m \cdot K)$
$K_S$	Conductividad térmica del sólido, $W/(m \cdot K)$
$K_e$	Coefficiente de conductividad térmica efectiva, $W/(m \cdot K)$
$L$	Longitud empacada del reactor, $m$
$m$	Número de incrementos en el eje radial.
$N$	Moles, $\mu mol$
$n$	Número de incrementos en el eje axial. Densidad numérica de moléculas en la mezcla.
$P$	Presión, $bar$ .
$PM$	Peso molecular, $g/mol$
$PM'$	Peso molecular, $Kg/mol$
$Q$	Calor, $KJ/h$
$r$	Coordenada radial, <i>Adimensional</i>
$R$	Radio del reactor, $m$
$R$	Constante universal de los gases, $8.314 J/(mol \cdot K)$ , $0.08205 (atm \cdot l)/(mol \cdot K)$
$S_p$	Selectividad.

---



---

$r_p$	Velocidad de reacción total, $Kmol/(h \cdot Kg_{cat})$
$t$	Tiempo, $h$
$T$	Temperatura, $K$
$T_c$	Temperatura crítica, $K$
$u$	Velocidad, $m/s$
$V$	Volumen del reactor, $m^3$
$V_c$	Volumen crítico, $cm^3/mol$
$\bar{V}$	Volumen molar del líquido, $cm^3/mol$
$V_g$	Volumen medio de poro, $cm^3/g$
$V_p$	Volumen de gránulo compactado, $cm^3$
$W$	Masa del catalizador, $Kg$
$w_p$	Masa de gránulo compactado, $g$
$x$	Conversión, <i>Adimensional</i>
$x_w$	Fracción másica, <i>Adimensional</i>
$y_A$	Fracción molar de reactivo limitante, <i>Adimensional</i>
$z$	Coordenada axial, <i>Adimensional</i>

### *Letras griegas*

$\beta$	Parámetro de calor de reacción
$\varepsilon$	Energía característica
$\epsilon$	Fracción de espacios vacíos, <i>Adimensional</i>
$\xi$	Coefficiente de expansión volumétrica, <i>Adimensional</i>
$\theta$	Coordenada angular
$\kappa$	Factor de asociación
$k$	Constante de Boltzmann, $1.3805 \times 10^{-23} J/K$
$\mu$	Viscosidad absoluta como sustancia pura, $\mu P$ . En ec. B2.1, $(N \cdot s)/m^3$
$\mu_p$	Momento dipolo, <i>Debyes</i>
$\mu_r$	Momento dipolo, <i>Adimensional</i>
$\mu \phi_v$	Disipación viscosa
$\eta$	Factor de efectividad
$\mathcal{V}$	Coefficiente estequiométrico, <i>Adimensional</i>
$\rho$	Densidad, $Kg/m^3$ . En ec. B1.16, $g/cm^3$
$\sigma$	Longitud característica, $\text{\AA}$
$v_0$	Gasto volumétrico de alimentación, $ml/s$
$\omega$	Factor acéntrico de Pitzer, <i>Adimensional</i>
$\nabla$	Operador Nabla
$\nabla^2$	Operador Laplaciano
$\gamma$	Número de Arrhenius

---



---

---

$\Omega$	Integral de colisión, <i>Adimensional</i>
$\Delta H$	Cambio de entalpía de reacción, $KJ/Kmol$
$\Delta r$	Incremento en el eje radial, <i>m</i>
$\Delta z$	Incremento en el eje axial, <i>m</i>

*Subíndices*

0	Inicial o de alimentación.
A0	Inicial de reactivo limitante.
A	Reactivo limitante a la salida. Absorbido STP, $cm^3/g$
a	Promedio.
B	Lecho catalítico, Reactivo en exceso.
BET	Brunauer-Emmett-Teller
D	Por difusión
e	Efectiva
i	Interno
i	Gas de arrastre o inertes
ij	En un sistema binario
k	Knudsen
m	Promedio
M	Región de macroporos
$\mu$	Región de microporos
nb	Normal de ebullición
P	Productos
p	Gránulo compactado
R	Reactivos
S	Sólidos
s	Saturador
v	Por viscosidad
w	Pared

---

## Abreviaturas.

Abreviación	Descripción
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
CONACyT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
CREC	Chemical Reactor Engineering Centre.
C-N	Crank-Nicolson.
CSTR	Continous Stirred Tank Reactor, (Reactor Continuo de Tanque Agitado).
DC	Corriente Continua.
ESIQIE	Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
ESR	Ethanol Stream Reforming, (Reformación de Etanol con Vapor de Agua).
FID	Flame Ionization Detector, (Detector de Ionizador de Flama).
HTs, LDHs	Hidrotalcitas. Hidróxidos Dobles Laminares.
HTB-1	Catalizador bimetálico en polvo sin calcinar, Ni-Co-Hidrotalcita-WOx.
HTB-2	Catalizador bimetálico en polvo calcinado, Ni-Co-Hidrotalcita-WOx.
HTB-3	Catalizador bimetálico granulado y calcinado, Ni-Co-Hidrotalcita-WOx.
IUPAC	Intenational Union of Pure and Applied Chemistry.
NTA	National Technical Association
PBTR	Packed Bed Tubular Reactor, (Reactor Tubular de Cama Empacada).
PEC	Photoelectrochemical, (Sistemas Foto-electroquimicos).
PDE	Partial Differential Equation, (Ecuación Diferencial Parcial).
PFR	Plow Flow Reactor, (Reactor de Flujo Pistón).
PSA	Adsortion Pressure Switch, (Adsorción con Oscilación de Presión).
PV	Power Photovoltaic (Energía Fotovoltaica).
SPE	Solid Polymer Electrolyze, (Electrolisis de Polímero Sólido).
TCD	Thermal Conductivity Detector. (Detector de Conductividad Térmica).
UAM-A	Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.
WGSr	Water Gas-Shift.
WHSV	Weight Hour Space Velocity, (Alimentación Espacio Velocidad) h <sup>-1</sup> .
XRD	X-Ray Diffraction, (Análisis de Difracción de Rayos X).



---

## Resumen.

El hidrógeno es un combustible ideal, ya que puede ser transformado en calor, energía mecánica, o energía eléctrica. La tecnología limpia e innovadora del hidrógeno se obtiene a partir de la síntesis de compuestos renovables como el bioetanol en presencia de catalizadores metálicos mediante procedimientos termoquímicos. Actualmente se ha desarrollado un catalizador para la reacción de reformación de etanol con vapor de agua (ESR) a base de un catalizador bimetálico Ni-Co-Hidrotalcita-WO<sub>x</sub> (HTB-3) que ha demostrado alta selectividad a H<sub>2</sub> [15,77,79].

Como herramienta para el diseño del reactor se propuso un modelo matemático bidimensional, basado en las ecuaciones de conservación de materia y energía, con el objetivo de obtener los perfiles de conversión y temperatura en un reactor integral delimitado el problema por condiciones iniciales y de contorno. La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales de tipo parabólico fue discretizado mediante una variante de la metodología implícita, llamado método de Crank-Nicholson. Posteriormente se implementó una codificación en el software Wolfram Mathematica® para la resolución matemática.

Se han obtenido de la literatura una serie de modelos que permiten obtener los valores numéricos de las propiedades de transporte requeridas en la simulación.

Con el fin de validar el modelo propuesto se realizó la experimentación en un reactor tubular, empacado con material catalítico (PBTR). Se realizaron análisis de composición a través de la longitud del reactor. La reacción de ESR es endotérmica, presentando gran demanda de energía, por lo anterior el calentamiento se efectuó externamente mediante un horno eléctrico, aislado con el fin de eliminar la pérdida de calor con el exterior.

---

# Capítulo 1 Introducción.

## *Resumen*

*En este primer capítulo se presenta una introducción al tema de estudio, consiste en la motivación del trabajo, seguido de una justificación con el objetivo de sustentar las bases teóricas y prácticas previas de la producción de  $H_2$ . Se abordan características generales de los materiales de estudio. Una vez identificada la problemática se establecen los objetivos generales y particulares del trabajo. En la parte final de este capítulo se puede encontrar la estructura general de la tesis.*

## 1.1 Motivación.

Los combustibles derivados del petróleo se convirtieron en la principal fuente de energía para las necesidades de transporte en el siglo XX y se ha prolongado durante el siglo XXI, debido a que es evidente que los vehículos convencionales tienen que utilizar gasolina, diésel o gas natural para su funcionamiento [1].

El uso continuado de combustibles fósiles para satisfacer la mayor parte de la demanda de energía del mundo se ve amenazada por el aumento de las concentraciones de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en la atmósfera y las preocupaciones sobre el calentamiento global [2].

Por otra parte, el petróleo es una fuente finita que se utiliza como combustible y este se va convirtiendo en un recurso rápidamente escaso y en ocasiones más caro de acuerdo a especulaciones y estabilidades macroeconómicas mundiales. Las reservas de petróleo y combustibles derivados de éste son limitadas y se concentran en determinadas regiones del mundo [3].

Lo anterior genera preocupaciones medioambientales, económicas y socio-políticas detonando la búsqueda creciente para generar, aplicar y comercializar biocombustibles, los cuales son producidos a partir de aceites y grasas naturales y pueden ser utilizados como sustitutos de los combustibles convencionales y comerciales. Además de ser biodegradables y no tóxicos también son esencialmente libres de azufre y compuestos aromáticos, y cuentan con ciertas ventajas en comparación a la gasolina utilizada en la actualidad, proporcionando propiedades similares en términos de eficiencia [4].

---

El término biocombustible se le atribuye a los combustibles líquidos o gaseosos aplicados en el sector del transporte que se produce predominantemente a partir de biomasa.

La producción a gran escala de biocombustibles ofrece una oportunidad de desarrollo para una serie de países en vías de desarrollo y así reducir su dependencia de las importaciones de petróleo. En los países desarrollados existe una tendencia creciente hacia el empleo de tecnologías modernas y eficientes para la producción de energía, por lo que se pueden aplicar una amplia gama de combustibles alternativos, generando una competencia con los combustibles fósiles [5]. Por esta razón, los combustibles derivados de biomasa como bioetanol, biodiesel e hidrógeno juegan un papel importante hoy y en el futuro próximo del mundo.

La producción de hidrógeno es una de las tecnologías de energía alternativa más prometedoras, sin embargo no es un recurso primario existente libremente en la naturaleza. La mayoría de los expertos consideran que el hidrógeno tiene un gran papel por jugar como un portador de energía en el sector energético mundial [6,7].

Es un combustible limpio, sin emisiones de CO<sub>2</sub> y puede ser fácilmente utilizado en pilas de combustible de vehículos eléctricos, así como la generación de electricidad doméstica. Además, el hidrógeno tiene un alto rendimiento energético (122 KJ/g), lo cual lo hace más atractivo para su uso en motores de combustión [8]. Para el transporte y diversas aplicaciones está recibiendo una atención mucho más favorable como una cuestión técnica y de visión en política pública [9].

El hidrógeno es un gas que a temperatura y presión normal presenta mayores obstáculos de transporte y almacenamiento en comparación con los combustibles líquidos utilizados en la actualidad [10]. Sin embargo es ahí donde se presenta una gran área de oportunidad para que la comunidad técnica y científica del mundo presente proyectos de inversión e investigación.

En el presente se han observado una amplia cantidad de trabajos que tuvieron como objetivo la producción de hidrógeno a partir de diversos compuestos sólidos

---

y líquidos, tales como: grasas, biomasa, biodiesel, bioetanol, metano, metanol e hidrocarburos ligeros) [11].

---

## 1.2 Justificación.

En las últimas décadas los combustibles derivados del petróleo se han convertido en el material predilecto para ser utilizados como generador de la energía de la actualidad. Por lo que países desarrollados y en vías de desarrollo han puesto en marcha planes donde se promueva el desarrollo tecnológico de nuevas fuentes de energía renovable [12].

Dentro de la amplia variedad de energías alternativas se ha dejado ver que la producción de hidrógeno es una de las líneas de investigación que han tenido avances significativos, debido a que dentro de las aplicaciones de este combustible se encuentra la alimentación de celdas de combustible para producción de energía, libre de gases de efecto invernadero [13].

Hasta hace unas décadas el único método comercial implementado satisfactoriamente para la obtención de hidrógeno era a través de la reformación de metano presente en gas natural, mediante la reformación con vapor de agua [12].

Donde el factor a combatir era la fuente primaria (Metano), por pertenecer a la cadena de combustibles derivados del petróleo. Para contrarrestar este último punto una serie de investigaciones han planteado el uso de biomasa generada de procesos agroindustriales para obtener combustibles con cadena de carbón corta como lo son alcoholes primarios o secundarios tal como, metano y etanol y a partir de aquí utilizando procesos termoquímicos o biológicos tradicionales obtener hidrógeno [14].

Para poder realizar el procedimiento de reformación de etanol es fundamental la selección del catalizador que brinde buenos porcentajes de conversión y selectividad a hidrógeno. Por lo que se ha podido observar en publicaciones científicas que existen una amplia gama de catalizadores metálicos en la síntesis de hidrógeno con los que se obtiene conversión total y selectividad a hidrógeno superior al 90% [15].

Se ha trabajado a profundidad la evaluación de catalizadores en polvo de manera experimental en reactores empacados para obtener hidrógeno analizando:

---

conversión, datos cinéticos, selectividad, relación de alimentación, condiciones de operación, diseño estructural y desactivación catalítica en reactores diferenciales, micro-reactores con calentamiento interno, reactores de plasma, entre otros [16,17,18].

Los valores trascendentales en el procedimiento de reformación son temperatura y conversión, por lo que se cuentan con modelos fundamentados en el balance de masa y energía que a posterior a la resolución numérica coadyuva como elemento de diseño del reactor empacado [19].

De acuerdo a lo mencionado anteriormente el alcance del proyecto de tesis se fundamenta en la producción de hidrógeno a partir de etanol, utilizando un catalizador bimetálico, analizar el porcentaje de conversión, temperatura y selectividad a través de la longitud del reactor.

---

## 1.3 Estado del arte.

### 1.3.1 Antecedentes.

Portadores de energías son una forma conveniente de energía almacenada. La electricidad es un tipo de portador que puede ser producido a partir de varias fuentes y transportado a grandes distancias para ser entregado al usuario final. El hidrógeno es otro tipo de portador de energía, que puede ser producido a partir de fuentes alternas, brindando un mayor cuidado del medio ambiente. Como se ha documentado el hidrógeno líquido es una aplicación reciente ya que se utiliza como combustible en cohetes espaciales y automóviles eléctricos.

Sin embargo, el camino aún es largo en términos de comercialización. Por lo anterior en la actualidad se están creando los caminos para el desarrollo industrial del hidrógeno como combustible y las aplicaciones que generen valor agregado a ciertos productos [20].

En la primera sección de este trabajo de investigación se proporciona la información más relevante sobre el hidrógeno y el estado en que se encuentran las tecnologías de producción, almacenamiento, distribución, conversión y seguridad del hidrógeno.

### 1.3.2 Propiedades del Hidrógeno.

Hidrógeno es un gas inodoro e incoloro con un peso molecular de 2.016 g/mol. Es el elemento más ligero, posee una densidad cercana a 14 veces menos que el aire ( $0.08376 \text{ Kg/cm}^3$  a condiciones estándares de presión y temperatura). El hidrógeno se encuentra en fase líquida por debajo de 20.3 K (a presión atmosférica). Tiene un índice de contenido energético por unidad de masa superior en comparación a los combustibles fósiles, donde el valor es de 141.9 MJ/Kg, cercano a tres veces mayor que la gasolina comercial. Sin embargo, debido a su baja densidad este valor energético en base volumétrica es solo un tercio del valor del gas natural [20]. Algunas de las propiedades más importantes se pueden observar en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas del Hidrogeno. (Frank K. y col., 2007).

Masa molecular		2.016
Densidad	Kg/m <sup>3</sup>	0.0838
Poder calorífico máximo	MJ/Kg	141.90
	MJ/m <sup>3</sup>	11.89
Poder calorífico mínimo	MJ/Kg	119.90
	MJ/m <sup>3</sup>	10.05
Temperatura de ebullición	K	20.3
Densidad como liquido	Kg/m <sup>3</sup>	70.8
Valores críticos		
Temperatura	K	32.94
Presión	Bar	12.84
Densidad	Kg/m <sup>3</sup>	31.40
Temperatura de ignición	K	858
Límites de ignición en aire	(vol %)	4-75
Mezcla estequiometrica en aire	(vol %)	29.53
Temperatura de flama	K	2,318
Coeficiente de difusión	cm <sup>2</sup> /s	0.61
Calor especifico	kJ/(Kg K)	14.89

### 1.3.3 Métodos de obtención de Hidrógeno.

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, abarcando cerca de tres cuartas partes de toda la materia, este elemento como recurso natural libre es escaso. La atmósfera contiene trazas de él (0.07%), y por lo general se encuentra en pequeñas cantidades mezclado con el gas natural en los yacimientos de la corteza terrestre.

Existen pocos pozos de extracción de hidrógeno, sin embargo, se han encontrado yacimientos que contienen grandes cantidades de hidrógeno, tales como algunos pozos en Kansas. La composición de estos se basa en un 40% de hidrógeno, 60% de nitrógeno y pequeñas cantidades de hidrocarburos [21].

La superficie de la Tierra contiene aproximadamente 0,14% de hidrógeno (el décimo elemento más abundante). Fuentes básicas para la síntesis de hidrógeno



---

son hidrocarburos (combustibles fósiles, petróleo y gas natural) ( $C_xH_x$ ) para la reformación con vapor de agua.

Sin embargo, excepto para programas espaciales, el hidrógeno no se utiliza directamente como combustible. En las últimas décadas ha sido utilizado en las refinerías de todo el mundo para mejorar el petróleo crudo (Hidro-tratamiento e Hidro-Crackeo) en la industria química, así como para sintetizar diversos compuestos químicos (amoníaco, metanol, entre otros). Una aplicación de actualidad es el uso en procesos metalúrgicos para la reducción o como gas de protección.

La producción de hidrógeno total anual en todo el mundo en 1996 era de unos 40 millones de toneladas [22]. Menos del 10% de esa cantidad fue suministrada por empresas industriales; el resto se produjo por los propios consumidores para sanar su demanda, dentro de sus plantas químicas, tales como refinerías e instalaciones de producción de amoníaco y metanol.

Una fuente lógica para la producción de hidrógeno a gran escala es el agua, que es una molécula abundante en la tierra. Diferentes métodos de producción de hidrógeno a partir de agua han sido o están siendo desarrollarse. Ellos incluyen estudios basados en Electrólisis, Procesos Termoquímicos, Fotólisis, Procesos Foto-electroquímicos y Fotocatálisis. La biomasa es otro recurso importante renovable utilizado para la producción de hidrógeno [22]. Dentro de los trabajos analizados se ha podido realizar una descripción de tales métodos como a continuación se observa en la Tabla 1.2.

*Tabla 1.2 Viabilidad económica de producción de Hidrogeno. (Frank K. y col., 2007).*

Tecnología	Costo de $H_2$ (\$/GJ)	Costo de $H_2$ (\$/Kg)
Gasificación directa de biomasa	12.5-21.6	1.51-2.59
Reformación con vapor de agua de bio-oil	10.3-19.9	1.24-2.38

---

## 1.4 Hipótesis.

Si se formula un modelo matemático para la descripción del perfil de conversión y temperatura a lo largo de un reactor de lecho empacado con la respectiva validación experimental, es posible que los resultados se empleen como punto de partida y herramienta de diseño, para aumentar la producción de  $H_2$  a escala planta piloto.

## 1.5 Objetivos.

### 1.5.1 Objetivo General.

Desarrollar un modelo matemático que describa los perfiles de conversión y temperatura en función de la longitud de un reactor de lecho catalítico para obtener hidrógeno de alta pureza con bajo contenido de CO y que permita diseñar un reactor a una mayor escala.

### 1.5.2 Objetivos Específicos.

1. Reconfigurar la instalación de laboratorio para reformación de etanol.
2. Sintetizar el catalizador Ni-Co-Hidrotalcita estabilizado con  $WO_x$ , por el método de coprecipitación.
3. Formular un modelo matemático que permita reproducir los perfiles de concentración y temperatura a lo largo del lecho catalítico.
4. Utilizar la instalación de producción de hidrógeno con las que se cuenta para realizar la evaluación del catalizador Ni-Co-Hidrotalcita- $WO_x$  en un reactor integral, determinando condiciones de temperatura, concentración, conversión y selectividad a hidrógeno manteniendo una alimentación de vapor de agua en exceso.
5. Realizar la correspondiente validación del modelo matemático en base a los resultados experimentales obtenidos en el reactor de lecho fijo.

---

## 1.6 Estructura de la Tesis.

Este trabajo contiene dos aspectos: (1) Formulación y resolución del modelo matemático propuesto para analizar el comportamiento en un PBTR, y ser utilizado como herramienta de diseño, y (2) Evaluación catalítica experimental para la respectiva validación del modelo y la resolución numérica.

La tesis está estructurada de la siguiente forma:

- Capítulo 1. Se establece la problemática a estudiar, la importancia de los combustibles alternativos para disminuir los efectos del cambio climático, se justifica las acciones con el que se inició. El estado del arte, relacionado al llamado combustible del futuro ( $H_2$ ). Se plantean las hipótesis de partida y los objetivos que delimitan la investigación, y por último un breve contenido sobre la estructura de este trabajo.
- Capítulo 2. Se presenta el marco teórico sobre las metodologías utilizadas actualmente para la producción de hidrógeno. Un tema destacado es la aplicación de este producto. Finalmente conceptos generales sobre reactores tubulares.
- Capítulo 3. Se describen los materiales, metodologías y técnicas de diseño utilizadas a través del trabajo teórico y experimental.
- Capítulo 4. Se plantean dos conceptos específicos. (i) se presenta una primera fase de resultados experimentales como lo son; Síntesis y granulación del catalizador, caracterización del catalizador, determinación de propiedades de transporte, y (ii) resultados generados por el modelo matemático.
- Capítulo 5. Se continúa con la segunda fase de resultados experimentales y la validación del modelo en base al porcentaje de error de los resultados numéricos.

- 
- Capítulo 6. Se presenta una breve recapitulación del trabajo desarrollado en esta tesis, conclusiones generales, y se identifican líneas de investigación futura. Finalmente se cuenta con una sección de anexos.

---

## Capítulo 2 Marco Teórico.

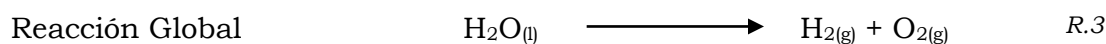
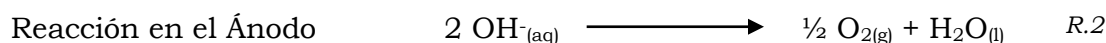
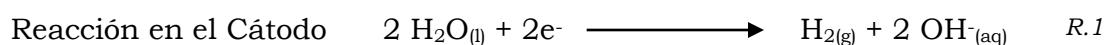
### Resumen

*En este capítulo se analizan las diferentes formas de síntesis de hidrógeno gaseoso, tales como: electrolisis, procesos termoquímicos, fotoquímica entre otros. Se continúa con un apartado sobre los procedimientos de conversión de hidrógeno para producción de energía eléctrica. En la parte final del capítulo se analiza el tema de reformación de etanol con vapor de agua, se enuncian los principales catalizadores metálicos y soportes utilizados en la reacción conocida como ESR. Por último se aborda el tema de reactores tubulares empacados.*

## 2.1 Síntesis de Hidrógeno.

### 2.1.1 Electrólisis.

La electrólisis parece ser el único método desarrollado hasta la fecha que se puede utilizar para la producción de hidrógeno a gran escala en una era post-combustibles fósiles. La producción de hidrógeno por electrólisis del agua es una tecnología madura sobre la base de un proceso fundamentalmente simple y con valores de eficiencia muy elevados. Las siguientes reacciones tienen lugar en los electrodos de una celda de electrólisis sumergidos en un electrolito adecuado (solución acuosa de KOH, NaOH, o NaCl) y la aplicación de una diferencia de potencial:



El potencial de descomposición reversible ( $E_{\text{rev}} = \Delta G / nF$ ) de la reacción anterior es de 1.229V en condiciones estándar. La descomposición total de agua teórica es 1.480V correspondiente a la entalpía de hidrógeno. Debido a los procesos irreversibles que ocurren en el ánodo y el cátodo, incluyendo la resistencia eléctrica de la celda los potenciales reales son siempre más altos, típicamente entre 1.75V y 2.05V respectivamente. Esto corresponde a un rango de eficiencia entre 72% a 82%.

---

Existen un gran número de avances tecnológicos dentro de esta metodología, como se pueden enumerar algunos de acuerdo:

- **Electrólisis Alcalina Avanzada:** En este método se emplean nuevos materiales para ser utilizados en las membranas y los electrodos, que permitan una mejora adicional, inclusive elevando la eficiencia hasta 90% [23, 24].
- **Electrolisis de Polímero Sólido (SPE):** Este proceso emplea una membrana de intercambio iónico conductor de protones como electrolito y como una membrana que separa la célula de electrólisis. Este tipo de electrolizador puede funcionar a altas densidades de corriente (hasta 2 A/cm<sup>2</sup>, que es aproximadamente un orden de magnitud mayor que electrolizadores estándar con electrolitos líquidos alcalinos).

El agua al ser disociado no requiere electrolitos para aumentar su conductividad ya que se disuelve y se añade únicamente para el lado del ánodo [24,25].

- **Procedimiento de Electrólisis de Vapor a Alta Temperatura:** Opera entre 700°C y 1000°C, donde los materiales utilizados deben ser cerámicas y conductores de iones de oxígeno como un electrolito. El consumo de energía eléctrica es reducida debido a que parte de la energía necesaria para la disociación de agua se suministra en forma de calor. El agua a ser disociado se introduce por el lado del cátodo en forma de vapor, que forma una mezcla de vapor-hidrógeno durante la disociación electrolítica. Los iones O<sup>2-</sup> se transportan a través del material de cerámica para el ánodo, donde se descargan como oxígeno [26].

Una planta de electrólisis puede operar en un amplio rango de factores de capacidad y es conveniente para una amplia gama de capacidades de operación, lo que hace que este proceso interesante para ser acoplado con las fuentes de energía renovables, en particular con la energía fotovoltaica (PV).

---

A partir de procesos fotovoltaicos se genera corriente continua de bajo voltaje que se requiere para el proceso de electrólisis. El rendimiento de los sistemas fotovoltaicos-electrolizador se ha estudiado ampliamente en la teoría y en la práctica [27-30]. Varias plantas de electrólisis PV experimentales están operando actualmente en todo el mundo, incluyendo:

- Solar-Wasserstoff-Bayern planta piloto en Neunburg vorm Walden Alemania [31].
- Proyecto HYSOLAR en Arabia Saudita [32].
- Centro de Energía Schatz, Universidad Estatal de Humboldt, Arcata, California [33].
- Universidad de Tecnología de Helsinki, Helsinki, Finlandia [34].
- Laboratorio de NTA Energía, Huelva, España [35].

### 2.1.2 Procesos Termoquímicos.

La producción de hidrógeno termoquímica es un procedimiento para dividir la molécula de agua a través de una serie de reacciones químicas. Todos los productos químicos intermedios se reciclan internamente en el proceso de modo que el agua es la única materia prima e hidrógeno y oxígeno son los únicos productos. Los requisitos de temperatura máxima para la mayoría de ciclos termoquímicos se encuentran dentro de un rango de temperatura de 650°C-1100°C [36], eliminando de este modo el uso de fuentes de calor de baja temperatura.

Teóricamente la eficiencia en el procedimiento de producción de hidrógeno por ciclos termoquímicos son del orden de 50%, eficiencias logradas durante las prácticas son extremadamente bajas. La baja creación de materiales para ser utilizados en dichos procedimientos a alta temperatura también ha obstaculizado el avance de este método. De igual forma el problema asociado con la separación de hidrógeno y oxígeno, el agotamiento de los productos intermedios e intentar

coincidir las velocidades de reacción de los pasos individuales han limitado aún más la aplicación práctica de ciclos termoquímicos.

### 2.1.3 Fotoelectroquímica.

Sistemas foto-electroquímicos (PEC) por sus siglas en inglés, es el resultado de la combinación de un par de procedimientos, fotovoltaica y electrólisis, mediante un proceso de división del agua en un solo paso. Estos sistemas utilizan un electrodo semiconductor expuesto a la luz solar en combinación con un electrodo metálico o semiconductor para formar una celda PEC. Una ilustración de celda de producción de hidrógeno PEC impulsado por energía solar, se muestra en la Figura 2.1 [37].

En general el electrodo semiconductor (foto-ánodo) es activado por la radiación solar que impulsa la reacción en la solución acuosa.

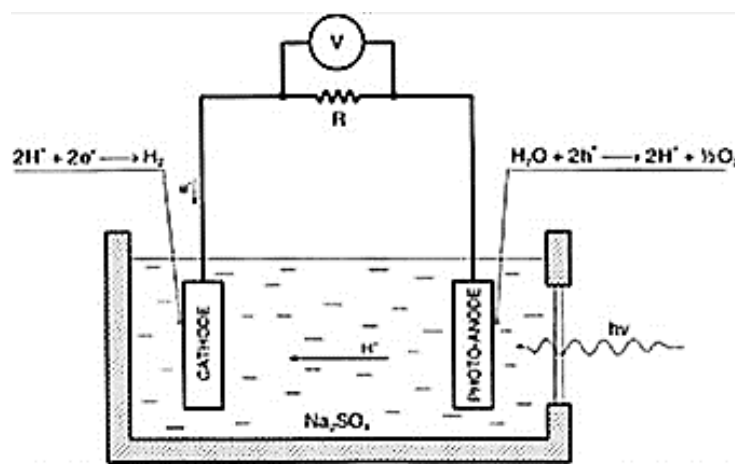
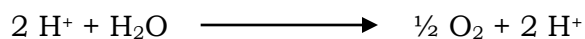


Figura 2.1 Celda de producción de hidrógeno.

(Bak, T., y col., 2002).

Los orificios fotogenerados en el ánodo es el lugar donde se separan las moléculas de agua en iones hidrógeno y oxígeno como se puede analizar en la Figura 2.2.

Iones de hidrógeno liberados migran hacia el cátodo a través del electrolito acuoso.



R.4



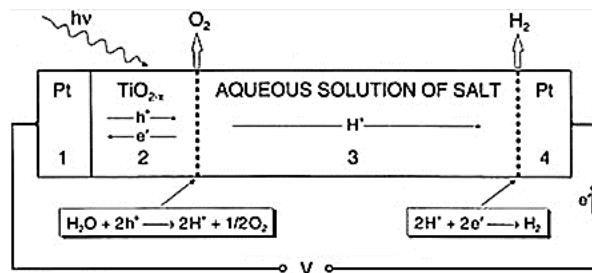


Figura 2.2 Representación conceptual de una celda fotoelectroquímica.  
(Bak, T., y col., 2002).

Los electrones generados en el foto-ánodo se transfieren a través del circuito externo al cátodo, donde se reducen los iones de hidrógeno en hidrógeno gaseoso:



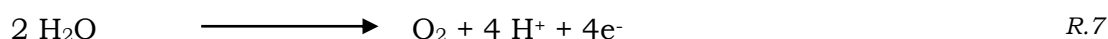
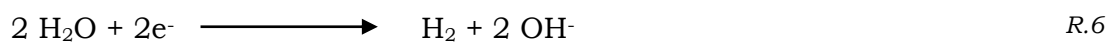
Idealmente, la descomposición electroquímica de la molécula de agua tiene lugar cuando la fuerza electromotriz de la célula es igual a 1.23eV. Si se tiene en cuenta las pérdidas internas en la celda fotoelectroquímica, se requiere un exceso en el voltaje de 1.8eV para ejecutar la reacción [38]. Semiconductores fotoelectroquímicamente estables, tal como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  están limitados en la región ultravioleta del espectro solar, mientras que los semiconductores, tal como GaP y el GaS son a menudo inestables, lo que hace un método de síntesis de hidrógeno difícil de implementar [39]. El problema de la baja absorción de la luz se dirige mediante la ampliación de la respuesta espectral de las células PEC. Las técnicas utilizadas para resolver este tipo de problemática son: incorporación de metales y el uso de células de múltiple unión.

---

### 2.1.4 Fotoquímica.

Sistemas fotoquímicos difieren de los sistemas fotoelectroquímicos en que utilizan una suspensión de semiconductores en lugar de electrodos para inducir las reacciones. Sistemas fotoquímicos tienen partículas fotosensibilizadores en suspensión en una solución acuosa donde un fotosensibilizador es una molécula orgánica o semiconductor que puede absorber la luz solar e inducir reacciones fotoquímicas para la producción de hidrógeno.

Las reacciones de reducción y oxidación ocurren simultáneamente en la superficie de las partículas en suspensión del fotosensibilizador. Debido a la absorción de solo un fotón puede utilizarse la transferencia máxima de un electrón, así como un catalizador es requerido junto con la luz para inducir la reacción redox.



La Figura 2.3 ilustra de manera general el esquema de una reacción fotoquímica para generar hidrógeno. Hasta hace unos años existían sistemas fotoquímicos que no eran capaces de alcanzar una eficiencia superior al 10%. Sin embargo, el desarrollo técnico y científico continúa con el objeto de elevar la eficiencia y encontrar viabilidad en este procedimiento de producción de hidrógeno [40].

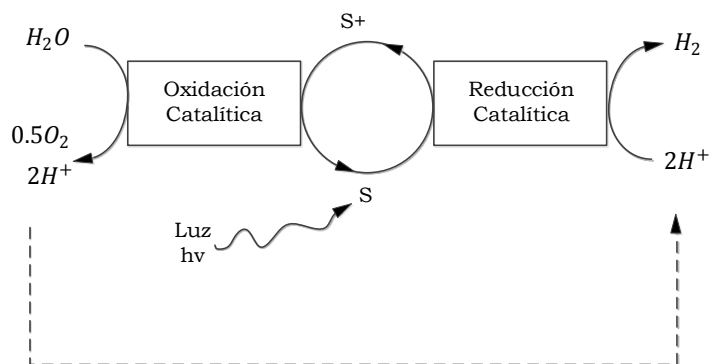


Figura 2.3 Separación fotoquímica de agua. S es un sensibilizador fotoquímico.

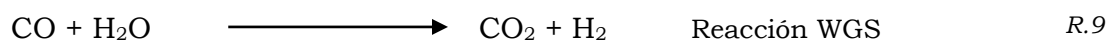
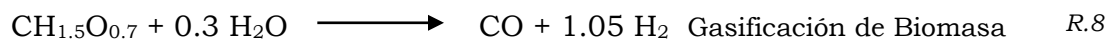
(Bolton, J., R., 1996).

---

### 2.1.5 Producción a partir de Biomasa.

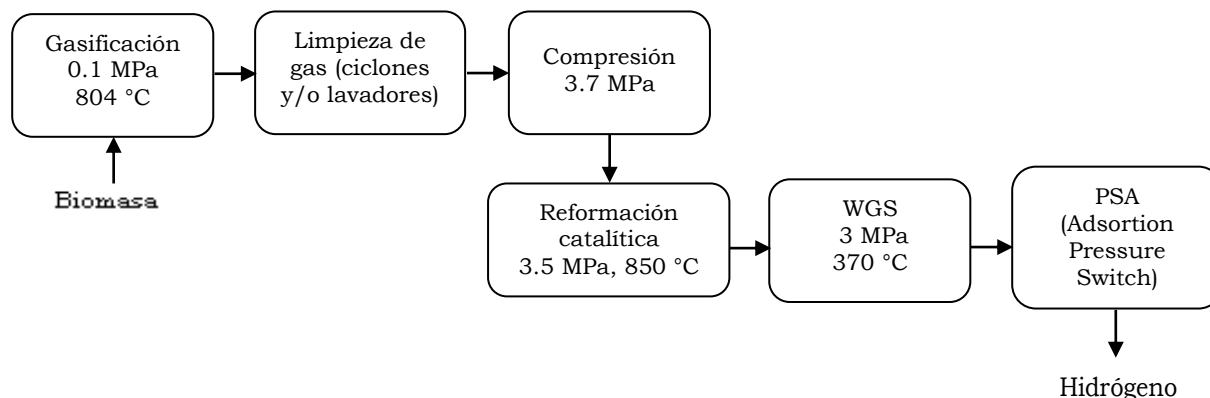
La biomasa representa un gran recurso como materia prima potencial para la producción de hidrógeno limpio y amigable con el medio ambiente. En este apartado se presta el proceso de conversión térmica. En la trayectoria térmica, el hidrógeno puede producirse de dos maneras: la gasificación y la pirolisis directa para producir bioaceite líquido seguido de reformado con vapor.

Directamente la gasificación de la biomasa es similar en muchos aspectos a la gasificación del carbón. El proceso se produce generalmente en tres pasos: primero la biomasa pasa a través de un gasificador (usando vapor de agua o aire) para producir una mezcla de gas de síntesis impuro, compuesto por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , alquitrán, vapor de agua y pequeñas cantidades de hidrocarburos superiores. El gas también puede contener partículas que se pueden eliminar usando ciclones y lavadores. El gas libre de partículas se comprime y luego catalíticamente reformado con vapor para eliminar los alquitranes y los hidrocarburos superiores. Esto es seguido por elevaciones y descensos de temperatura para convertir el  $CO$  a  $CO_2$  y de ese modo producir hidrógeno adicional, donde esta reacción se le ha denominado WGS (Water-Gas Shift). Finalmente, el hidrógeno se separa de otros productos por adsorción con oscilación de presión (PSA) [41]. La Figura 2.4 ilustra las secuencias del proceso [41]. Las principales reacciones que tienen lugar en la gasificación de biomasa son las siguientes:



Biomasa típicamente contiene aproximadamente 6% de hidrógeno en peso. Sin embargo, en presencia de especies soportadas en hidrógeno (vapor) el rendimiento de hidrógeno puede ser mejorado considerablemente por encima del 6% adicional [42].

Usualmente la temperatura de gasificación se encuentra en el rango de  $600^\circ C$  a  $850^\circ C$ , que es inferior a muchos ciclos termoquímicos de división de agua, haciendo así la gasificación de biomasa una tecnología atractiva para producir hidrógeno.



*Figura 2.4 Producci3n de hidr3geno, v3a ESR.*  
(Spath, P. L., y col., 2003).

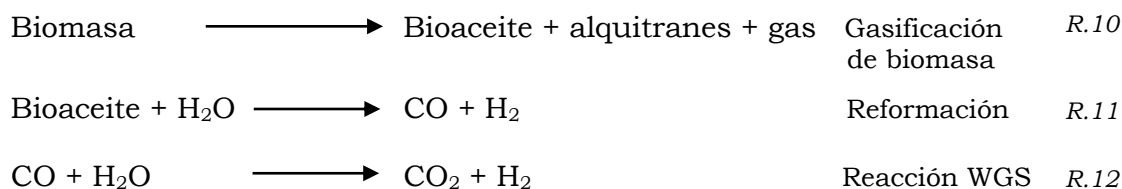
La termodin3mica del proceso de gasificaci3n de biomasa con vapor es de car3cter endot3rmico, por lo que la energ3a requerida para el proceso se suministra por la combusti3n de una cantidad de material semejante al de alimentaci3n o hidrocarburos arom3ticos poli-c3clicos producidos durante la gasificaci3n de la biomasa.

Los alquitranes son tambi3n productos indeseables ya que obstruyen los filtros, tuber3as y v3lvulas, por lo que da3an equipos tales como motores y turbinas. Actualmente se est3n realizando esfuerzos t3cnicos y de investigaci3n para reducir al m3nimo o reformar los alquitranes como producto adicional de hidr3geno [43,44].

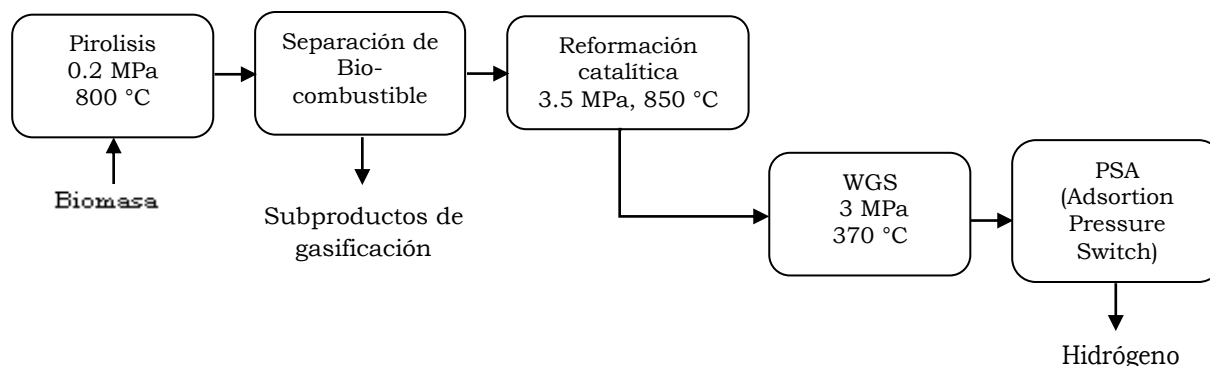
El hidr3geno puede ser alternativamente producido mediante la reformaci3n catal3tica de biomasa a un bioaceite l3quido en un proceso denominado pir3lisis. La pir3lisis es una descomposici3n t3rmica de biomasa llevado a cabo en una atm3sfera inerte a 4503C-5503C [45]. El biocombustible producido de esta manera es un l3quido compuesto por 85% compuestos org3nicos oxigenados y 15% de agua.

El bioaceite es reformado con vapor de agua en presencia de un catalizador met3lico en un rango de 750-8503C, seguido por la reacci3n de oxidaci3n para convertir CO en CO<sub>2</sub> que produce hidr3geno adicional [46].

La Figura 2.5 ilustra la secuencia de procesos [22]. La reacción se pueden escribir como:



Un gran número de grupos de científicos de todo el mundo participan en la investigación sobre la producción de hidrógeno a partir de una amplia variedad de recursos de biomasa incluyendo, madera, residuos sólidos urbanos y residuos generados por las industrias de transformación [44,47,48].



*Figura 2.5 Producción de hidrógeno, vía pirolisis.*  
(Spath, P. L., y col., 2003).

Actualmente no hay procesos comerciales de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno, pero existen una serie de plantas industriales gasificadoras de biomasa para la producción de electricidad y productos químicos [49]. Los recursos de biomasa tienen la ventaja de ser renovables y por lo tanto pueden hacer una contribución importante al combate de la contaminación. Sin embargo, un factor importante que prohíbe la comercialización es la dificultad para el transporte de grandes cantidades de material de baja energía para la alimentación a través de largas distancias.

El costo asociado con el cultivo, cosecha y transporte de la biomasa puede ser de hasta el 40% del costo total de operación en una planta de biomasa [41,50]. Aun se debe trabajar en temas fundamentales sobre el hidrogeno, como el

---

almacenamiento del producto principal (H<sub>2</sub>), eliminación de subproductos y el desarrollo de nuevos catalizadores, solo por nombrar algunos puntos.

## 2.2 Tecnologías de Conversión de Hidrógeno.

El hidrógeno como recurso energético presenta diversas formas para ser utilizado: [51]

- Combustión en motores de combustión interna.
- Combustión con oxígeno puro para generar vapor.
- Combustión catalítica para generar calor.
- Conversión electroquímica para generación de electricidad.

### 2.2.1 Generación de Vapor por Combustión de Hidrógeno.

La combustión del hidrógeno con oxígeno puro resulta en solo vapor de agua como se puede ver en la siguiente reacción:



La reacción anterior crea temperaturas en la zona de la llama por encima de 3000°C, por lo tanto, el agua adicional se debe inyectar de manera que la temperatura del vapor puede ser regulado a un nivel deseado. Por la temperatura anterior es común producir vapor saturado en compañía de vapor sobrecalentado.

El centro de investigación aeroespacial alemana ha desarrollado un generador de vapor compacto hidrógeno/oxígeno [52]. El generador de vapor consiste en una cámara de ignición, combustión y evaporación. En la cámara de ignición, una mezcla combustible de hidrógeno y oxígeno en una relación baja de agente oxidante/combustible se enciende por medio de una bujía de encendido.

El resto del oxígeno se añade en la cámara de combustión para ajustar la relación oxidante/combustible exactamente a la estequiométrica. El agua también se inyecta en la cámara de combustión después de que ha pasado a través de las dobles paredes de la cámara de combustión.

---

La cámara de evaporación sirve para homogenizar el vapor. La temperatura del vapor es monitoreada y controlada. Un dispositivo de este tipo es muy eficaz porque no existen otro tipo de vapores emitidos y reducidas pérdidas térmicas.

El generador de vapor de hidrógeno se puede utilizar para suministrar plantas industriales destinadas para la reserva de energía con el objetivo de ser proporcionada en elevaciones súbitas en la demanda, para redes de suministro de vapor industrial, así como en microgeneradores para dispositivos a menor escala (laboratorios) [52].

### 2.2.2 Combustión Catalítica de Hidrógeno.

El hidrógeno y el oxígeno en presencia de un catalizador adecuado se pueden combinar a temperaturas significativamente más bajas que la combustión de llama (desde temperatura ambiente hasta 500°C). Este principio se puede utilizar para diseñar quemadores catalíticos y calentadores. Los quemadores catalíticos requieren mucha más superficie que los quemadores de llama convencionales. Por lo tanto, el catalizador se dispersa típicamente en una estructura porosa. La velocidad de reacción y la temperatura resultante se controlan fácilmente, mediante el control de la velocidad de flujo de hidrógeno. La reacción tiene lugar en la zona catalítica porosa de los cilindros o placas del metal sinterizado en la que el hidrógeno y el oxígeno se mezclan por difusión desde lados opuestos. Una mezcla combustible se forma sólo en la zona de reacción y es asistido mediante un catalizador (metálico). El único producto de la combustión catalítica de hidrógeno es vapor de agua. Debido a la baja temperatura de operación no existe formación de óxidos de nitrógeno.

La reacción no puede migrar en el suministro de hidrógeno debido a la falta de llama y la concentración de hidrógeno está por encima del límite superior inflamable (75%). Las posibles aplicaciones de quemadores catalíticos son en aparatos electrodomésticos tales como cocinas y calentadores. El mismo principio se utiliza también en sensores de hidrógeno [20].

---

### 2.2.3 Conversión Electroquímica.

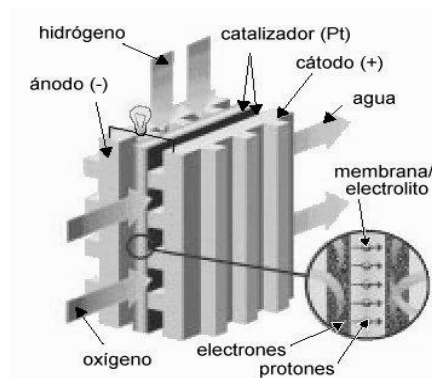
El hidrógeno se puede combinar con oxígeno sin combustión en una reacción electroquímica (reserva de electrólisis) y producir electricidad (DC). El dispositivo en el que dicha reacción se lleva a cabo es conocido como pila de combustible electroquímica o simplemente pila de combustible [53,54].

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible y un agente oxidante directamente en energía eléctrica. Tal conversión es directa llevándose a cabo en un solo paso y de esta manera evitar los procesos múltiples ineficientes que se generan en los motores de calor a través de la combustión.

Por lo anterior se elimina así la emisión de contaminantes químicos. Además de ser eficiente y limpio, las pilas de combustible también son compatibles con fuentes de energías renovables y transportadoras para el desarrollo sostenible y la seguridad energética. Las pilas de combustible ofrecen ventajas adicionales, tanto para aplicaciones móviles y fijas [20].

- Principio de funcionamiento en las pilas de combustible

Una pila de combustible se compone de tres elementos activos: un electrodo de combustible (ánodo), un electrodo oxidante (cátodo) y un electrolito intercalado entre ellos. La Figura 2.6 ilustra el principio básico del funcionamiento en pilas de combustible con un electrolito ácido [55].



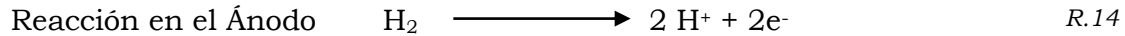
*Figura 2.6 Producción de energía en un pila de combustible.*

(Anabel F., A., 2014).

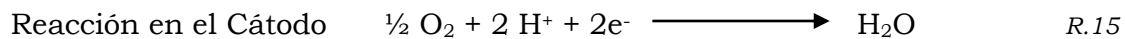


---

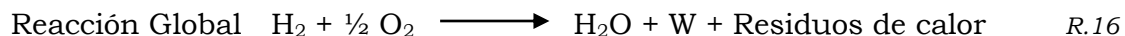
Se puede observar que el hidrógeno molecular es suministrado desde una corriente de flujo de gas al ánodo (o electrodo de combustible) y reacciona electroquímicamente en el ánodo como:



El hidrógeno (combustible) se oxida en la interfaz ánodo-electrolito en iones de hidrógeno o protones  $\text{H}^+$  y un electrón  $\text{e}^-$ . Los protones migran a través del electrolito (ácido) mientras que los electrones son obligados a transferirse a través de un circuito externo, ambos llegan al cátodo (o electrodo oxidante). En el cátodo, los protones y los electrones reaccionan con el oxígeno suministrado a partir de una corriente de flujo de gas externo para formar agua [20].



Por lo tanto, el oxígeno se reduce en agua en el cátodo mediante la combinación con  $\text{H}^+$  y  $\text{e}^-$ . Ahora, tanto la corriente eléctrica y la transferencia de masa forman un circuito completo. Los electrones pasan por el circuito eléctrico externo y funcionan de la carga eléctrica, que constituye la producción de energía eléctrica útil de la pila de combustible. Al mismo tiempo, el calor residual también es generado debido a las reacciones electroquímicas que se producen en el ánodo y el cátodo, así como debido a la migración de los protones a través del electrolito y los electrones transportados en el sólido de los electrodos y el circuito externo [20]. Como resultado la reacción global se puede obtener de la suma de las dos reacciones anteriores:



Donde W es la producción de energía eléctrica útil de la pila de combustible. Aunque pueden existir variantes en el diseño de las pilas de combustible la reacción global de esta sigue siendo la misma que la ecuación mostrada anteriormente.

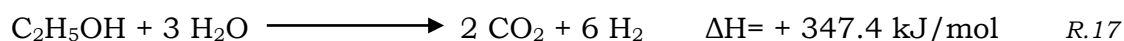
Por lo tanto los subproductos de las reacciones electroquímicas descritas son agua y residuos de calor. Estos deben ser eliminados continuamente de la celda para mantener su operación isotérmica y no interrumpir la generación de energía eléctrica. La eliminación de agua resulta en un procedimiento llamado

---

administración térmica de agua, así como el calor generado son los dos temas críticos para el diseño y el funcionamiento de las células de combustible [20].

## 2.3 Reformación de Etanol.

La conversión completa de  $C_2H_5OH$  (etanol) en ESR es esencial para que el procedimiento sea económico y el catalizador tenga un papel importante para conseguir este objetivo, ya que aumenta la velocidad de reacción de una manera tal que el sistema tiende hacia el equilibrio termodinámico [56-59]. Estequiométricamente, la reacción química global de reformado de etanol se puede representar de la siguiente manera:



Sin embargo, se han observado y propuesto mecanismos de reacción que podrían ocurrir en el proceso de ESR dependiendo de los catalizadores empleados, como se puede observar en la Tabla 2.1.

*Tabla 2.1 Reacciones durante el proceso de ESR. (Meng, Ni, y col., 2007).*

Reacción	Ecuación	Nota
Alimentación estequiométrica de vapor de agua	$C_2H_5OH + 3 H_2O \longrightarrow 2 CO_2 + 6 H_2$	Máxima producción de hidrógeno
Alimentación insuficiente de vapor de agua	$C_2H_5OH + H_2O \longrightarrow 2 CO + 4 H_2$	Baja producción de hidrógeno
	$C_2H_5OH + 2 H_2 \longrightarrow 2 CH_4 + H_2O$	
Deshidrogenación de etanol	$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4O + H_2$	Producción de hidrógeno
Descomposición de Acetaldehído	$C_2H_4O \longrightarrow CH_4 + CO$	
Reformación de Acetaldehído	$C_2H_4O + H_2O \longrightarrow 3 H_2 + 2 CO$	
Deshidratación de etanol	$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$	Producción de etileno
Formación de Coque	$C_2H_4 \longrightarrow \text{Deposición (coque)}$	
Descomposición de etanol	$C_2H_5OH \longrightarrow CO + CH_4 + H_2$	Baja producción de hidrogeno
	$2 C_2H_5OH \longrightarrow C_3H_6O + CO + 3 H_2$	
	$C_2H_5OH \longrightarrow 0.5 CO_2 + 1.5 CH_4$	

---

#### Reacción de los productos

Reacción de metanización	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	
Descomposición de metano	$\text{CH}_4 \longrightarrow 2 \text{H}_2 + \text{C}$	
Reacción de Boudouard	$2 \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	
Water Gas Shift (WGS)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Disminución en la formación de coque, mejoramiento de la producción de hidrógeno

---

Por lo que la actividad de los catalizadores debe maximizarla selectividad de hidrógeno e inhibir reacciones secundarias que dirigen la formación de coque, siendo este último un agente desactivador del catalizador, así como la producción de CO [58].

#### 2.3.1 Desarrollo de Catalizadores para ESR.

La investigación sobre ESR se ha centrado en catalizadores metálicos, basando el estudio sobre catalizadores de metales nobles y metales no-nobles, en un soporte con niveles bajos de acidez [15]. En la Figura 2.7 se puede observar una serie de catalizadores utilizados en la producción de hidrogeno.

Como se ha mencionado en trabajos previos, la conversión de etanol, la selectividad a hidrógeno, los metales, precursor, los métodos de preparación, el tipo de soporte, la presencia de aditivos, y las condiciones de operación, como la relación molar de agua/etanol y la temperatura son factores que se deben considerar para seleccionar un catalizador idóneo.

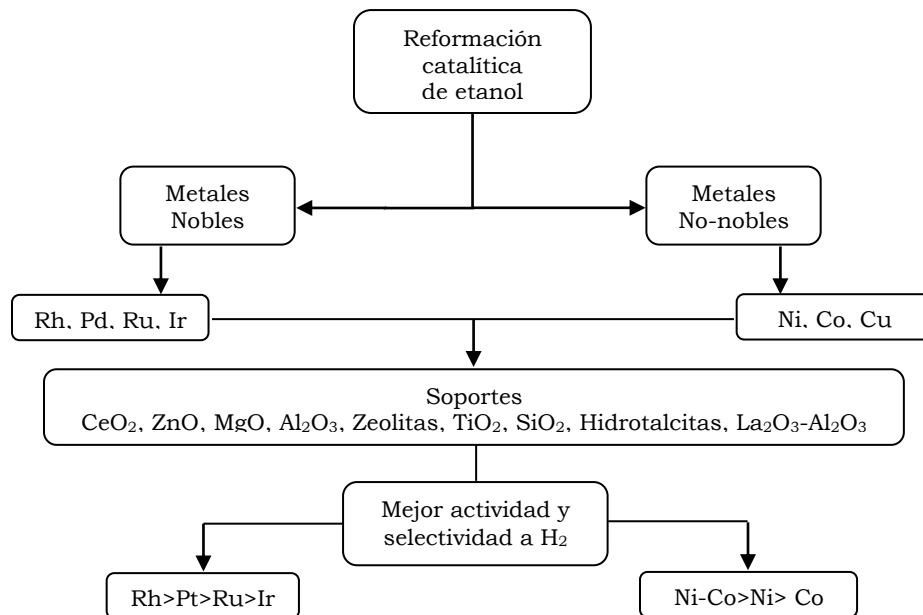


Figura 2.7 Catalizadores metálicos utilizados en ESR.

Los catalizadores de Rh y Ni exhiben la mejor actividad de conversión de etanol y selectividad a hidrógeno [15,19]. Los estudios han demostrado que el etanol es adsorbido sobre la superficie de Rh y Ni como especies oxidadas, favoreciendo ruptura del enlace C-C en comparación con otros metales nobles, tales como Pt, Pd y Ru [60].

Sin embargo, Rh no es muy activo para WGS que es importante para la eliminación de CO en presencia excesiva de agua. Por otra parte, Pt promueve WGS, pero su actividad para ruptura C-C es limitado. Sin embargo se prevé que la producción de hidrógeno se podría mejorar mediante el uso de catalizadores bimetalicos Rh-Pt o un exceso en la alimentación de vapor de agua [15].

Se ha podido observar que el rendimiento del catalizador a base de Ru es comparable a Rh para la producción de hidrógeno vía ESR. Sin embargo, Ru induce la deshidratación de etanol, para formar etileno, que conduce a la formación de coque a través de la polimerización.

Aparte de los metales nobles, Ni es hasta ahora la mejor opción para ser utilizado en la producción de hidrógeno. Ni tiene una alta actividad en la ruptura de los

---

enlaces C-C y O-H, así como también tiene una alta actividad para la hidrogenación, facilitando átomos de hidrógeno para formar H<sub>2</sub> molecular.

La adición de especies alcalinas podría modificar la interacción entre especies adsorbidas y el metal Ni, mejorando aún más su actividad de reformado. Sin embargo, como Rh, Ni es menos activo para WGS. Se ha observado que Co favorece la deshidrogenación y la reacción de oxidación WGS, la combinación de Ni y Co muestra alta actividad y selectividad a hidrogeno en reacciones fase gas [61,79].

Utilizar catalizadores bimetálicos base Ni y Co presentan ventajas en términos económicos, ya que el costo de las sales precursoras son más accesibles en comparación a los metales nobles como Rh, Pd o Pt.

El soporte también desempeña un papel muy importante en ESR, ya que este es capaz de ayudar en la dispersión del metal y mejorar la actividad a través de interacción con el soporte. Los soportes pueden promover la migración de grupo OH hacia el catalizador de metal en presencia de agua a alta temperatura, lo que facilita el reformado [62].

La Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es ampliamente utilizado como soporte y también se ha probado para el reformado con vapor de etanol. Sin embargo, debido a su naturaleza ácida, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induce la deshidratación de etanol, dando lugar a la formación de coque.

Los obstáculos para el funcionamiento estable de la producción de hidrogeno son principalmente la formación de coque y sinterización de metales. La formación de coque es causada principalmente por la reacción Boudouard [58], la polimerización de etileno, o por la descomposición de metano formado.

Coque puede destruir la estructura y ocupar superficie del catalizador, por tanto, reducir considerablemente la actividad del catalizador. La formación de coque es más rápido en soporte ácidos que promueven la deshidratación de etanol [63].

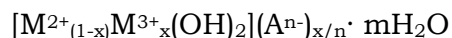
La adición de especies alcalinas puede mejorar la estabilidad del catalizador y su acidez puede ser neutralizado por otros óxidos metálicos como son; MgO, ZnO, y CeO<sub>2</sub> por su carácter básico. Por lo tanto, su uso como apoyo puede inhibir significativamente la deshidratación de etanol, reduciendo en gran medida la formación de coque. Soportes de catalizador no sólo puede afectar las vías de

---

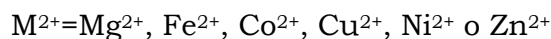
reacción, sino también puede afectar la dispersión de metal e inhibir la sinterización del metal.  $\text{La}_2\text{O}_3$  es también una buena opción, debido a que promueve la deshidrogenación y no induce la formación de coque. Por lo tanto,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ , y  $\text{La}_2\text{O}_3$ , son solo una serie de materiales utilizados como soporte adecuados en ESR. Una serie de óxidos básicos como los antes señalados se presentan en la Hidrotalcita una vez sometida a calcinación para su reestructuración [15].

### 2.3.2 Hidrotalcita como Precursor.

Hidrotalcitas (HTs), también conocidas como hidróxidos dobles laminares (LDHs) han sido aplicadas en una amplia variedad de campo de investigación tales como; catálisis, farmacéutica, adsorción y electroquímica. La interesante propiedad de este material es que varios cationes y aniones pueden ser incorporados dentro de la estructura, creando diversas clases de materiales catalíticos que satisfacen requerimientos específicos [64]. La fórmula de esta familia de estructuras se puede condensar de acuerdo a:



Donde:



El anión interlamina  $\text{A}^{n-}$  puede estar agrupado por:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  o un anión orgánico. X representa la relación molar de  $\text{M}^{2+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$  [64]. En la Figura 2.8 se puede observar la estructura de una hidrotalcita.

Cuando las láminas presentes en el material sólido de HTs son calcinadas, la mezcla de óxidos regenerados provee un aumento en el área superficial, buena dispersión de la fase metálica, propiedades de basicidad, estabilidad térmica y la capacidad de reconstruir la estructura [65].

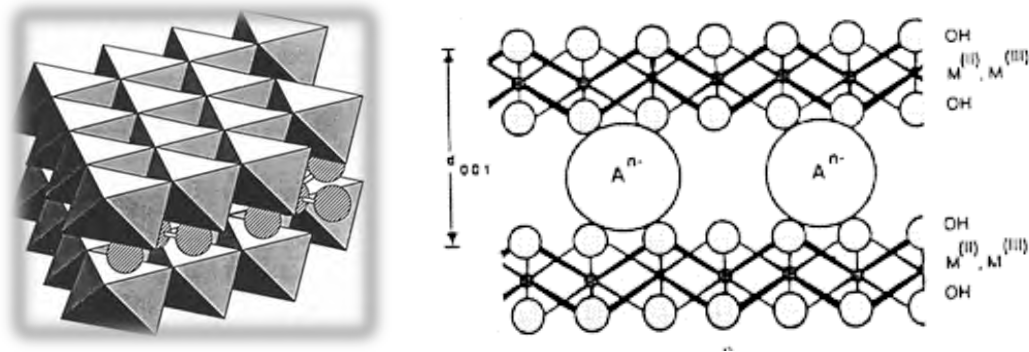


Figura 2.8 Red tipo Hidrotalcita, LDHs.

(Anabel Figueroa A., 2014).

Hidrotalcitas como mezcla de óxidos precursores pueden ser sintetizadas utilizando diferentes metodologías, como son: co-precipitación e hidrólisis de urea. Co-precipitación es la metodología más popular utilizada para preparar los óxidos provenientes de HTs; usualmente, Carbonato de Potasio o Sodio es utilizado como agente coprecipitador [65].

### 2.3.3 Reactores Tubulares.

Los reactores en la industria química se pueden clasificar en continuos, semicontinuos y por lotes de acuerdo a su forma de operar. El reactor tanque agitado (CSTR) y el reactor tubular (PFR) se encuentran dentro de los reactores continuos. Por lo anterior, los reactores tubulares son más eficientes en comparación con los reactores de tanque agitado, Debido a que para alcanzar una conversión semejante el CSTR requiere de un volumen mayor que un PFR [66], es decir produce mejores conversiones por unidad de volumen de cualquier reactor de flujo continuo [67].

Un reactor tubular, en general, es un equipo caracterizado por una operación continua, en el que hay movimiento constante de uno o de todos los reactivos en la dirección promedio, sin presentar mezclado homogéneo como sucede en reactores de tanque agitado [67].

Este tipo de reactores tiene un amplio campo de aplicaciones, ya que es recomendable cuando se presentan reacciones fase gas primordialmente. En este



---

tipo de reactores se puede emplear para reacciones homogéneas y heterogéneas. La principal característica de la catálisis heterogénea es el uso de un material sólido catalítico dentro del reactor, el cual favorecerá la reacción [68].

Una forma más de clasificar los reactores es por su forma de operar ya sea bajo condiciones isotérmicas, adiabáticas o con transferencia de calor con los alrededores. En el primer caso la temperatura de entrada es similar a la de salida y requiere de un intercambio térmico para conseguir lo anterior de acuerdo a la naturaleza de la reacción (endotérmica o exotérmica).

Reactores de gran diámetro o bien aislados se aproximan más a la operación adiabática que a la isotérmica. En este caso la temperatura se eleva naturalmente a lo largo de la dirección del flujo si la reacción es exotérmica y disminuye si la reacción es endotérmica. Generalmente es necesario realizar un pretratamiento a los reactivos para que la reacción una vez en el reactor no requiera demasiado tiempo [68].

En el caso no adiabático la temperatura tiende a elevarse a lo largo de la dirección del flujo si la reacción es exotérmica y decae si la reacción es endotérmica, a pesar del enfriamiento o calentamiento externo. El concepto anterior se basa en la termodinámica de la reacción global.

También se presentan variaciones radiales en temperatura, en especial si el fluido reaccionante y el catalizador tiene altas conductividades térmicas. En las reacciones endotérmicas como ESR se producen temperaturas más altas, naturalmente en aquellas partes del reactor que están más cercanas de la superficie en que se suministra calor.

En general, la presencia de una zona o punto caliente en el reactor puede tener efectos adversos como la aparición de reacciones no deseadas. Para promover de manera efectiva el calor, es evidente que el diámetro de un reactor tubular cilíndrico debe ser pequeño, con el fin de reducir la distancia en la cual debe conducirse el calor.

Sin embargo, cuando existen razones de otra índole que obligan a seleccionar un diámetro grande o a colocar el catalizador en grandes charolas, puede ser necesario colocar serpentines de enfriamiento en el seno del catalizador [67].

---

## Capítulo 3 Metodología y Materiales.

### Resumen

*La primera parte trata de manera extensa sobre los modelos matemáticos, consideraciones físicas y la forma en que se ataca y da solución al problema. Luego, se cuenta con una serie de secciones enfocadas a los procedimientos experimentales, tales como: materiales empleados, técnicas de caracterización, métodos de aglomeración de partículas, diseño de equipo y la reacción de hidrógeno por reformación de alcohol etílico y agua.*

### 3.1 Modelado en Estado Estacionario.

#### 3.1.1 Balance de Materia Bidimensional.

El principio de conservación de la masa de la especie  $i$  en un elemento de reactor de volumen  $\Delta V$  obedece el siguiente enunciado [69].

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de alimentación} \\ \text{de } i \text{ al elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de } i \text{ del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de producción} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} \quad 3.1$$

Para deducir la ecuación de conservación de materia se puede realizar un balance total en un elemento de control. Sin embargo en la literatura se han planteado ecuaciones que se originan de este procedimiento. Partiendo de las ecuaciones instantáneas derivadas de la ecuación de continuidad del elemento  $i$  para fluidos con densidad y difusión constante en coordenadas cilíndricas se tiene:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial C_i^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial C_i^2}{\partial z^2} \right) - \left( v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + r_{ij} \quad 3.2$$

Por presentarse un sistema estable o estacionario el término del lado izquierdo es considerado cero. El primer término después de la igualdad representa la divergencia del gradiente del flujo específico por difusión, el segundo término representa el gradiente del flujo específico por convección y finalmente la velocidad de consumo de la especie  $i$ , mediante la reacción  $j$  [69].

Como se puede observar en la Figura 3.1 el perfil de velocidad presente en el reactor solo es válido en la dirección  $z$ , la concentración varía con respecto a la longitud y radio del reactor, por lo tanto el último término que está representando el gradiente de flujo por convección es el único válido después de lo anterior [69].

Se puede establecer una asimetría angular, por lo que en la divergencia del gradiente de flujo específico por difusión, el valor que involucra la coordenada  $\theta$  pueden ser despreciados de la ecuación 3.2, obteniendo así:

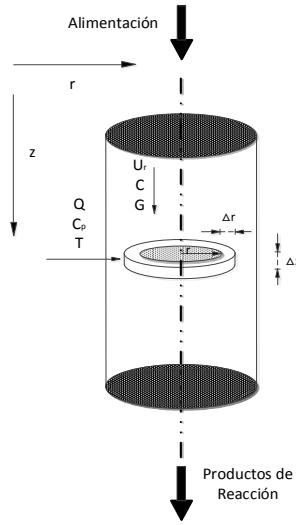


Figura 3.1 Elemento de control en un reactor tubular.

$$0 = \mathcal{D}_e \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + r_{ij} \quad 3.3$$

El término de reacción química, está representado por la velocidad global de desaparición por unidad de masa  $r_p$ , realizando las derivaciones y arreglos se obtiene la ecuación 3.5.

$$r_{ij} = \rho_B r_p \quad 3.4$$

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \mathcal{D}_e \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \mathcal{D}_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_B r_p = 0 \quad 3.5$$

$v_z$ , representa una velocidad en la dirección axial, comúnmente usada como  $u$ , velocidad superficial e ingresando este concepto en la ecuación 3.5.

$$x = 1 - \frac{uC}{u_0 C_0} \quad 3.6$$

---


$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u} \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - \frac{D_e}{u} \frac{\partial x^2}{\partial z^2} - \frac{\rho_B r_P}{u_0 C_0} = 0 \quad 3.7$$

$u_0 C_0$ , es la velocidad molar de alimentación de reactante por unidad de área del reactor. En la práctica resulta ser más dinámico utilizar fracción molar del reactivo limitante y gastos de alimentación de mezclas gaseosas, por lo que finalmente se llega a la ecuación 3.8.

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u} \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - \frac{D_e}{u} \frac{\partial x^2}{\partial z^2} - \frac{\rho_B r_P}{\frac{G}{PM} y_{A0}} = 0 \quad 3.8$$

Generalmente cuando se trabaja en reactores con diámetros pequeños el término de dispersión axial puede ser despreciado. Y se ha establecido una relación de acuerdo a  $d/d_p \leq 7$ . Por lo que la ecuación de balance de masa es:

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u} \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - \frac{\rho_B r_P}{\frac{G}{PM} y_{A0}} = 0 \quad 3.9$$

Donde:

$r_P$  = Velocidad total de desaparición del reactante por unidad de masa del catalizador.

$\rho_B$  = Densidad del lecho catalítico.

$u$  = Velocidad en dirección axial.

$D_e$  = Difusividad efectiva.

$G$  = Velocidad superficial de alimentación.

$PM$  = Masa molar promedio de la mezcla alimentada.

$y_{A0}$  = Fracción porcentual de reactivo limitante inicial.

$x$  = Conversión.

La velocidad de reacción en el proceso de ESR ha sido estudiada recientemente [18]. Donde la de velocidad de reacción utilizada fue:

$$r_P = \frac{2.08 \times 10^3 e^{\frac{-4430}{RT}} F_A}{[1 + 3.83 \times 10^7 F_A]^2} \quad 3.10$$

Donde:

$F_A$  = flujo molar de reactante.

$r_p = \text{Velocidad de reacción expresada en } [Kmol/(h \cdot Kg_{cat})]$ .

Esta ecuación de velocidad de reacción, (ecuación 3.10), fue determinada mediante estimación de parámetros, derivado de datos experimentales obtenidos a tres temperaturas (593, 693, 793)K en un micro reactor diferencial. Los valores de los parámetros del mecanismo propuesto fueron estimados mediante un procedimiento de regresión no lineal, de acuerdo a la modificación en el algoritmo de Leverberg-Marquardt documentado en IMSL Library [18].

De manera paralela se consideró una cinética empírica del tipo Ley de Potencias, propuesta en la anterior publicación, (ecuación 3.11), con la finalidad fue analizar la tendencia de los perfiles de conversión y temperatura, y estudiar la ecuación que presentara el mejor comportamiento de acuerdo a nuestro caso de estudio.

$$r_p = 3.123 \times 10^{-2} e^{\frac{-4410}{RT}} F_A^{0.43} \quad 3.11$$

Donde:

$F_A = \text{flujo molar de reactante.}$

$r_p = \text{Velocidad de reacción expresada en } [Kmol/(h \cdot Kg_{cat})]$ .

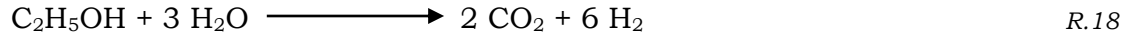
Las ecuaciones cinéticas de la reacción de reformación (ESR) sobre un catalizador metálico expresada por la ecuación 3.10 y 3.11, fueron seleccionadas en este trabajo por presentar similitudes a la estructura del catalizador HTB-3 y válidas dentro de las condiciones de operación para llevar a cabo la experimentación en PBTR. En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones experimentales donde son válidas dichas ecuaciones.

*Tabla 3.1 Condiciones de operación donde son válidas las ecuaciones cinéticas.*

	Ecs. 3.10 y 3.11	Experimentación
Rango de temperatura, K	593-793	723-793
Presión, atm	1	1
Composición molar de etanol	0.12	0.11
Catalizador	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Co-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, MgO)

La ecuación cinética observada mediante la ecuación 3.10 es del tipo Eley Rideal, basada en las reacciones de disociación y adsorción de etanol sobre los sitios activos. El promedio de la desviación absoluta reportada por los autores de esta investigación fue del 6% y 4.5% para cinética del tipo Eley Rideal y Ley de Potencias respectivamente [18].

La reacción global de reformación de etanol (ESR) puede ser representada como:



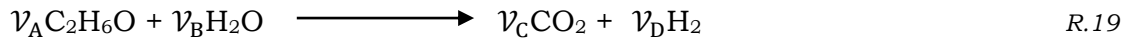
La velocidad de reacción es función de la conversión y temperatura, donde la conversión está relacionada con el flujo de alimentación de reactivo limitante  $F_{A0}$ .

$$F_A = \frac{F_{A0} (1 - x) T_0}{(1 + \xi x) T} \quad 3.12$$

$$F_{A0} = C_{A0} v_0 \quad 3.13$$

Debido que la reacción se lleva a cabo en fase gas, en un reactor tubular y en la reacción global existe una diferencia entre las moles de productos y reactantes diferente de cero, entonces es conveniente considerar el factor de expansión volumétrica  $\xi$  [66] de acuerdo a:

$$\xi = \frac{\sum \mathcal{V}_P - \sum \mathcal{V}_R}{\mathcal{V}_A} y_{A0} \quad 3.14$$



Las condiciones de frontera y valores iniciales para el balance de materia son [19].

$$x(r, 0) = 0, \quad z = 0 \quad \text{en} \quad 0 \leq r \leq R \quad 3.15$$

$$\frac{\partial x}{\partial r}(0, z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{en} \quad 0 \leq z \leq L \quad 3.16$$

$$\frac{\partial x}{\partial r}(R, z) = 0, \quad r = R \quad \text{en} \quad 0 \leq z \leq L \quad 3.17$$

---

### 3.1.2 Balance de Energía Bidimensional.

El balance de energía es análogo al balance de conservación de la materia antes descrito, por lo que el enunciado en reactores químicos es [69].

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes} \\ \text{de entrada al elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes} \\ \text{que salen del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} +$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía transferida de} \\ \text{los alrededores al} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{energía en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} \quad 3.18$$

Este es un enunciado de la primera ley de la termodinámica, escrito de tal manera que sea aplicable a las condiciones de operación de flujo o por lotes. Partiendo de la ecuación de conservación de la energía para la especie  $i$  en el sistema reaccionante aplicada a fluidos newtonianos con densidad y conductividad constante en coordenadas cilíndricas, obtenemos:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$
$$= K_e \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \mu \phi_v - \Delta H r_{ij} \quad 3.19$$

Realizando un arreglo a la ecuación 3.19 se obtiene.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K_e}{\rho C_p} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \left( v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \mu \phi_v$$
$$- \Delta H r_{ij} \quad 3.20$$

Por presentarse un sistema estable o estacionario el término del lado izquierdo es considerado cero. El primer término después de la igualdad representa la divergencia del gradiente del flujo de energía por conducción, el segundo término representa el gradiente del flujo de energía por convección y finalmente el término de energía según la termodinámica de la reacción (endotérmica, exotérmica).

$$0 = \frac{K_e}{\rho C_p} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\Delta H}{\rho C_p} r_{ij} \quad 3.21$$

El término de reacción química, está representado por la velocidad global de desaparición por unidad de masa,  $r_p$  y realizando las derivaciones y arreglos se obtiene la ecuación 3.23.

$$r_{ij} = \rho_B r_p \quad 3.22$$

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{\rho C_p} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{K_e}{\rho C_p} \frac{\partial T^2}{\partial z^2} + \frac{\rho_B \Delta H r_p}{\rho C_p} = 0 \quad 3.23$$

$v_z$ , representa una velocidad en la dirección axial comúnmente expresada como  $u$ , velocidad superficial, y el producto de esta con la densidad de la mezcla genera un término llamado gasto superficial  $G$ . Aplicando este concepto se llega finalmente a la ecuación 3.24.

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{G C_p} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{K_e}{G C_p} \frac{\partial T^2}{\partial z^2} + \frac{\rho_B \Delta H r_p}{G C_p} = 0 \quad 3.24$$

De manera análoga al balance de materia el término de dispersión axial de energía no es considerado establecido una relación de acuerdo a  $d/d_p \leq 7$ .

Por lo que en coordenadas cilíndricas de un reactor tubular la ecuación de balance de energía es:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{G C_p} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\rho_B \Delta H r_p}{G C_p} = 0 \quad 3.25$$

Donde:

$K_e$  = Conuctividad térmica efectiva.

$G$  = Velocidad superfial de alimentación.

$C_p$  = Capacidad calorifica de la mezcla alimentada.

$\Delta H$  = Entalpia de reaccion.

$\rho_B$  = Densidad del lecho catalitico.

$r_p$  = Velocidad de reacción expresada en  $[Kmol/(h \cdot Kg_{cat})]$ .

$T$  = Temperatura.

A continuación se enumeran las condiciones de frontera que delimita el balance de energía [19].



---

---


$$T(r, 0) = T_0, \quad z = 0 \quad \text{en} \quad 0 \leq r \leq R \quad 3.26$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{en} \quad 0 \leq z \leq L \quad 3.27$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{2 \pi r K_e}{Q} \frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=R_i} \quad r = R_i \quad \text{en} \quad 0 \leq z \leq L \quad 3.28$$

Donde:

$Q$  = Energía sumistrada al reactor.

$R_i$  = Radio interno del reactor.

### 3.2 Transferencia de Masa y Calor durante la Reacción.

Cuando el calor de reacción ( $\Delta H$ ) es considerable, los gradientes de temperatura intragranulares pueden tener un mayor efecto sobre la velocidad por gránulo que los gradientes de concentración. Aun cuando el  $\Delta H$  sea bajo, las temperaturas del centro y de la superficie del lecho catalítico pueden diferir apreciablemente, debido a que los gránulos de catalizador tienen conductividades térmicas bajas.

No obstante, el efecto combinado de la transferencia de masa y de energía sobre  $r_p$ , puede ser representando mediante el factor de efectividad, es decir, con la ecuación 3.29. Por tanto, puede usarse la ecuación 3.30 para encontrar  $r_p$ , siempre y cuando  $\eta$  sea el factor de efectividad no isotérmico [69].

$$\eta = \frac{\text{velocidad real para la totalidad del gránulo}}{\text{velocidad evaluada en el granulo catalitico}} = \frac{r_p}{r_s} \quad 3.29$$

$$r_p = \eta r_s = \eta f(C, T) \quad 3.30$$

El valor no isotérmico de  $\eta$  puede evaluarse en la misma forma que el isotérmico, con la diferencia de que debe combinarse un balance de energía con el balance de masa [69].

---

### 3.2.1 Factor de Efectividad No Isotérmico.

Considérese la misma reacción irreversible de primer orden A que genera B para obtener el valor isotérmico de  $\eta$ . Si se desprecia el efecto de la temperatura sobre  $D_e$ , pueden seguirse aplicando el balance diferencial de masa y las condiciones límites, ecuaciones 3.31 a 3.33. El balance de energía en un volumen de control de espesor  $\Delta r$ , con ayuda de la Figura 3.2 se expresa por las ecuaciones 3.34 a 3.36.

- Balance de Materia.

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k \rho_p}{D_e} C = 0 \quad 3.31$$

$$\frac{dC}{dr} = 0, \quad a \quad r = 0 \quad 3.32$$

$$C = C_S, \quad a \quad r = r_S \quad 3.33$$

- Balance de Energía.

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{k \rho_p C}{K_e} \Delta H = 0 \quad 3.34$$

$$\frac{dT}{dr} = 0, \quad a \quad r = 0 \quad 3.35$$

$$T = T_S, \quad a \quad r = r_S \quad 3.36$$

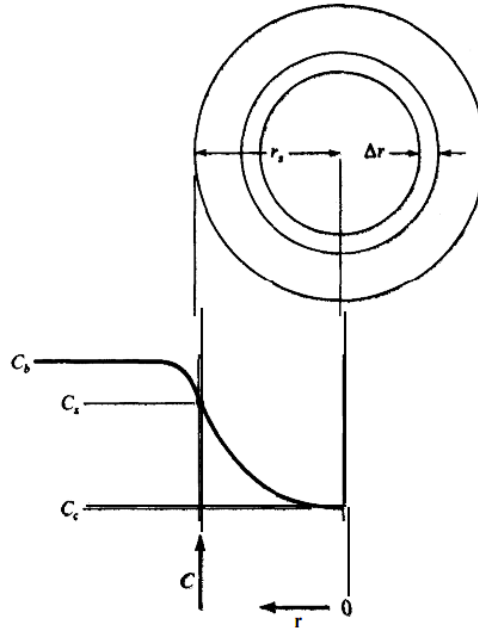


Figura 3.2 Concentración de reactivo limitante en función a la posición de granulo catalítico.

(J. M. Smith, 1991).

Resolviendo numéricamente las ecuaciones 3.31 y 3.34 para obtener el perfil de concentración dentro del gránulo. Los resultados expresan el factor de efectividad,  $\eta$  en función de tres parámetros adimensionales [69]:

1. Módulo de Thiele,

$$3(\Phi_s) = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K \rho_p}{D_e}} \quad 3.37$$

2. Número de Arrhenius,

$$\gamma = \frac{E}{R T_s} \quad 3.38$$

3. Un parámetro de calor de reacción,

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_s}{K_e T_s} \quad 3.39$$

La curva para  $\beta = 0$  corresponde a una operación isotérmica ( $\Delta H = 0$ ), como se puede ver en la Figura 3.3.

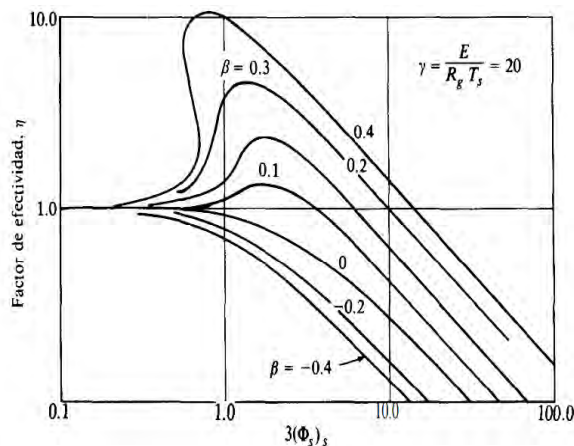


Figura 3.3 Factor de efectividad no isotérmico para reacciones de primer orden en gránulos catalíticos.  
(J. M. Smith, 1991).

Para una reacción exotérmica ( $\beta$  positiva) la temperatura se eleva hacia el interior del gránulo. El aumento de velocidad de reacción que acompaña a la elevación de temperatura, contrarresta sobradamente la reducción de velocidad provocada por la disminución de la concentración de reactante. Entonces, los valores de  $\eta$  son superiores a la unidad. Aun cuando  $\eta > 1$  aumenta la velocidad por gránulo y, por consiguiente, la producción por unidad de masa de catalizador, pueden presentarse también algunas desventajas. Por ejemplo, con valores de  $\eta$  altos, habrá un gran aumento de temperatura hacia el centro del granulo, lo que provoca sinterización y desactivación del catalizador. El producto deseado puede quedar sujeto a una reacción adicional con formación de un producto indeseable, o pueden presentarse reacciones secundarias. Si estas reacciones tienen energías de activación más altas que la de la reacción deseada, la elevación de la temperatura reducirá la selectividad.

En una reacción endotérmica se presenta una disminución de la temperatura y de la velocidad en el interior del gránulo. Por tanto,  $\eta$  es siempre inferior a la unidad. Puesto que la velocidad disminuye al descender la temperatura, el efecto de la resistencia a la transferencia de calor también disminuye. Por consiguiente, las curvas que se observan en la Figura 3.2 para diversos valores de  $\eta$  están más cercanas entre sí para las reacciones endotérmicas, es decir  $\eta < 1$ .

---

### 3.3 Método de Solución Numérica.

#### 3.3.1 Diferencias Finitas.

Una solución de Ecuaciones Diferenciales Parciales (PDE) sobre una región puede ser aproximada de acuerdo al conjunto de valores presentes en cada nodo de acuerdo a un mallado sobre una superficie como se puede observar en la Figura 3.4.

La intersección de las líneas que forman la malla son conocidas como nodos; éstos se encuentran detallados en la Figura 3.5. A densidad de mallado muy grande la solución es de mayor exactitud. Valores intermedios son determinados mediante interpolación cuando es requerido. La relación en las dimensiones de la malla también afecta el acercamiento de los valores, e inclusive en algunos métodos esta relación puede generar inestabilidad de los cálculos [72].

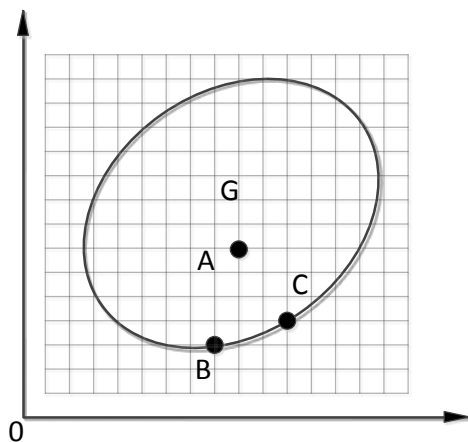


Figura 3.4 Región de solución.

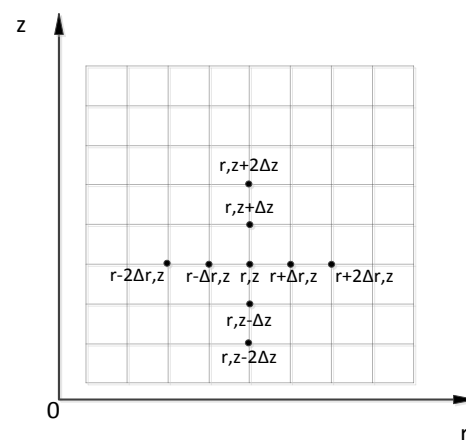


Figura 3.5 Coordenadas en términos de incrementos.

Mallado implementado para encontrar la solución del nodo interno A en el espacio G, con ayuda de nodos frontera B y C.

(Stanley M. Walas, 2002).

Mediante el método de diferencias finitas una ecuación diferencial parcial (PDE) es convertida a una de ecuación algebraica. Y las derivadas parciales son determinadas a partir de la serie de Taylor. Un método explícito solo cuenta con un valor desconocido por ecuación, por lo que se puede iniciar como los valores conocidos por la frontera o iniciales y encontrar los nodos del interior de manera

---

sucesiva. Por otra parte un método implícito requiere de la resolución simultánea de un sistema de ecuaciones [72].

### 3.3.2 Derivación.

A partir de la expansión de Taylor con respecto a  $z$  es:

$$T_{(r,z+\Delta z)} = T_{(r,z)} + \Delta z \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \dots \quad 3.40$$

Truncando la expansión hasta la derivada de primer orden.

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_{(r,z+\Delta z)} - T_{(r,z)}}{\Delta z} = \frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{\Delta z} \quad 3.41$$

Para encontrar la derivada de segundo orden es necesario considerar un par de expansiones. En el caso respecto a  $r$ .

$$T_{(r+\Delta r,z)} = T_{(r,z)} + \Delta r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\Delta r^2}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad 3.42$$

$$T_{(r-\Delta r,z)} = T_{(r,z)} - \Delta r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\Delta r^2}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad 3.43$$

Realizando la suma de las ecuaciones de obtiene:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T_{m+1,n} - 2 T_{m,n} + T_{m-1,n}}{(\Delta r)^2} \quad 3.44$$

### 3.3.3 Ecuación Diferencial Parcial Tipo Parabólica.

Las ecuaciones diferenciales parciales presentes en el modelo matemático que describe el comportamiento del reactor catalítico se ha clasificado de acuerdo como un sistema de PDE del tipo parabólico [69,72]. De acuerdo a lo anterior con la finalidad de esquematizar el método de resolución se toma la ecuación parabólica más simple, es decir la ecuación de calor.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad 3.45$$

Existe una serie de métodos para obtener la aproximación de este tipo de PDE y ecuaciones parabólicas más complejas. Métodos explícitos cuentan con la facilidad de evaluar cada nodo de manera independiente, a diferencia de los métodos implícitos los cuales requieren de un sistema algebraico de ecuaciones para ser resuelta de manera simultánea [72,73].

Retomando la ecuación de calor,

$$\frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{\Delta t} = \alpha \frac{T_{m+1,n} - 2T_{m,n} + T_{m-1,n}}{(\Delta x)^2} \quad 3.46$$

Reajustando la ecuación:

$$T_{m,n+1} = (1 - 2M)T_{m,n} + M(T_{m+1,n} + T_{m-1,n}) \quad 3.47$$

Donde  $M = \alpha \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}$

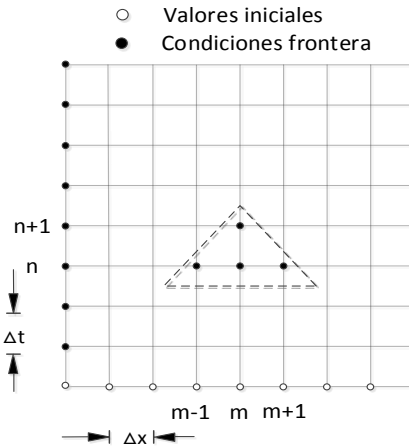


Figura 3.6 Nodos involucrados en el método explícito.  
(Stanley M. Walas, 2002).

El cual es llamado Modulo, los nodos relacionados con la ecuación 3.47 se pueden ver gráficamente en la Figura 3.6, cuando se comienza con valores de frontera e iniciales, todos los valores de la derecha de la ecuación pueden ser conocidos, por lo que cada nodo puede ser calculado de manera individual. Para este método explícito existen limitantes, ya que para generar estabilidad en el procedimiento se debe cumplir la siguiente restricción, que se traduce a  $M \leq \frac{1}{2}$  [73].

### 3.3.4 Método Implícito.

Planteando la ecuación de calor de manera análoga al método antes detallado (cambiando variables) y utilizando una fórmula de orden superior que represente la derivada parcial de primer orden se obtiene:

$$T_{m,n+1} - T_{m,n-1} = 2\alpha \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} (T_{m+1,n} - 2T_{m,n} + T_{m-1,n}) \quad 3.48$$

En esta representación el modulo M no es restrictivo de estabilidad. Sin embargo, todos los nodos de la ecuación deben ser resueltos de manera simultánea. Un variante en este método implícito es el que propuso Crank-Nicolson (C-N) y que lleva su nombre. Este método emplea seis nodos originales del método implícito como se ilustra en la Figura 3.8, donde la modificación se encuentra al evaluar un punto intermedio  $AE = \Delta z/2$ , como se puede observar en la Figura 3.7.

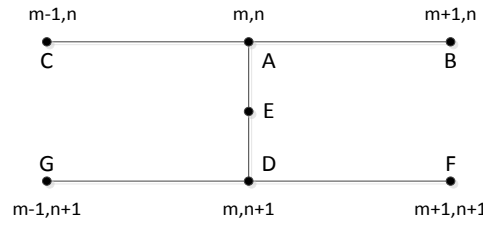


Figura 3.7 Punto intermedio propuesto por Crank-Nicolson.

(V. G. Jensen, y col., 2001).

Ambos órdenes de las ecuaciones parciales deben ser evaluadas de acuerdo a un punto intermedio [72]. Aplicando este concepto se presenta:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_E = \frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{2(\Delta z/2)} = \frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{\Delta z} \quad 3.49$$

La segunda derivada en el punto E es representada de acuerdo al promedio de los puntos A y D [72].

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right|_E &= \frac{1}{2} \left( \left. \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right|_A + \left. \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right|_D \right) \\ &= \frac{1}{2(\Delta r)^2} (T_{m+1,n} - 2T_{m,n} + T_{m-1,n} + T_{m+1,n+1} - 2T_{m,n+1} \\ &\quad + T_{m-1,n+1}) \end{aligned} \quad 3.50$$



En términos de este par de ecuaciones, la ecuación de calor es;

$$(1 + M)T_{m,n+1} - 0.5 M (T_{m+1,n+1} + T_{m-1,n+1}) = (1 - M)T_{m,n} + 0.5 M (T_{m+1,n} + T_{m-1,n}) \quad 3.51$$

El conjunto de términos de la derecha de la ecuación 3.51 se encuentran en el mismo renglón, y los tres términos de la izquierda se encuentran sobre el renglón superior y son desconocidos como se puede ver en la Figura 3.8.

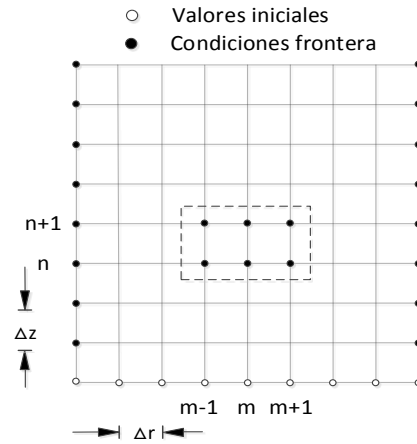


Figura 3.8 Nodos involucrados en el método implícito.  
(Stanley M. Walas, 2002).

Por otro lado la estabilidad del método (C-N) no es afectada por la magnitud del denominador modulo [72,73]. Ya que M puede rebasar el valor de  $\frac{1}{2}$  y aun así el método converger al momento de realizar la iteración para encontrar la solución del sistema de ecuaciones algebraicas.

### 3.3.5 Aplicación del Método C-N.

Se presentó de acuerdo a las ecuaciones 3.9 y 3.25 un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales de segundo orden no homogéneo.

Dentro de las consideraciones realizadas para implementar diferencias finitas es establecer que los coeficientes son constantes, debido a que valores como: densidad del lecho catalítico, gasto superficial alimentado, composición inicial, masa molecular de la mezcla y, velocidad de alimentación permanecen constantes durante la operación experimental.

---


$$\frac{D_e}{u} = A \quad 3.52$$

$$\frac{\rho_B}{\frac{G}{PM} y_{A0}} = B \quad 3.53$$

$$\frac{K_e}{G C_p} = C \quad 3.54$$

$$\frac{\rho_B \Delta H}{G C_p} = D \quad 3.55$$

Retomando el modelo y aplicando las ecuaciones 3.52–3.55 se logra aminorar la perspectiva visual de las ecuaciones iniciales.

$$\frac{\partial x}{\partial z} - A \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - B r_P = 0 \quad 3.56$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} - C \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + D r_P = 0 \quad 3.57$$

Aplicando diferencias finitas a cada termino de 3.56 y 3.57.

$$\begin{aligned} \frac{x_{m,n+1} - x_{m,n}}{\Delta z} - \frac{A}{2} \left[ \frac{x_{m+1,n} - 2x_{m,n} + x_{m-1,n}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{m+1,n} - x_{m-1,n}}{2m(\Delta r)^2} \right. \\ \left. + \frac{x_{m+1,n+1} - 2x_{m,n+1} + x_{m-1,n+1}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{m+1,n+1} - x_{m-1,n+1}}{2m(\Delta r)^2} \right] \\ - \frac{B}{2} (r_{Pm,n} + r_{Pm,n+1}) = 0 \end{aligned} \quad 3.58$$

$$\begin{aligned} \frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{\Delta z} - \frac{C}{2} \left[ \frac{T_{m+1,n} - 2T_{m,n} + T_{m-1,n}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{m+1,n} - T_{m-1,n}}{2m(\Delta r)^2} \right. \\ \left. + \frac{T_{m+1,n+1} - 2T_{m,n+1} + T_{m-1,n+1}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{m+1,n+1} - T_{m-1,n+1}}{2m(\Delta r)^2} \right] \\ + \frac{D}{2} (r_{Pm,n} + r_{Pm,n+1}) = 0 \end{aligned} \quad 3.59$$

Es necesario comentar que existe un concepto llamado “modulo” que provee estabilidad y convergencia en el método. Este es factor fundamental en métodos explícitos. Sin embargo, ya que se aplicó una variante de la metodología implícita el valor de este puede estar por encima de la unidad, como se observó en el la sección 3.3.3.

$$M = A \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \quad 3.60$$


---

---


$$M^1 = C \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \quad 3.61$$

Agregando los módulos 3.60 y 3.61 a cada ecuación en 3.58 y 3.59, reagrupando términos se obtiene la solución general.

$$(1 + M)x_{m,n+1} = \frac{1}{2}M \left[ \left(1 + \frac{1}{2m}\right)(x_{m+1,n} + x_{m+1,n+1}) + \left(1 - \frac{1}{2m}\right)(x_{m-1,n} + x_{m-1,n+1}) \right] + (1 - M)x_{m,n} + \frac{B \Delta z}{2} [r_{Pm,n} + r_{Pm,n+1}] \quad 3.62$$

$$(1 + M^1)T_{m,n+1} = \frac{1}{2}M^1 \left[ \left(1 + \frac{1}{2m}\right)(T_{m+1,n} + T_{m+1,n+1}) + \left(1 - \frac{1}{2m}\right)(T_{m-1,n} + T_{m-1,n+1}) \right] + (1 - M^1)T_{m,n} - \frac{D \Delta z}{2} [r_{Pm,n} + r_{Pm,n+1}] \quad 3.63$$

Es necesario inspeccionar las ecuaciones 3.62 y 3.63, una vez deducidas a partir de estas expresiones se aplicarán las condiciones frontera e iniciales, delimitando el problema en tres regiones geográficas del reactor catalítico.

- Centro del reactor

Como se puede observar cuando  $m=0$ , es decir en el eje del reactor cuatro de los coeficientes se indeterminan por lo que se debe encontrar una ecuación diferente que represente 3.58 y 3.59 a lo largo del eje axial del tubo. Las condiciones frontera 3.16 y 3.27 muestran que surge un fracción indeterminada, una solución es aplicar la regla de L'Hopital para resolver este paso. Entonces,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial T / \partial r}{r} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad 3.64$$

Las ecuaciones de diferencias finitas que se generan para ser utilizadas en el eje son:

$$(1 + 2M)x_{0,n+1} = 2M(x_{1,n} + x_{1,n+1}) + (1 - 2M)x_{0,n} + \frac{B \Delta z}{2} [r_{P0,n} + r_{P0,n+1}] \quad 3.65$$

$$(1 + 2M^1)T_{0,n+1} = 2M^1(T_{1,n} + T_{1,n+1}) + (1 - 2M^1)T_{0,n} - \frac{D \Delta z}{2} [r_{P0,n} + r_{P0,n+1}] \quad 3.66$$


---

Donde la representación de las diferencias finitas de las condiciones frontera han sido utilizadas para remplazar  $T_{-1,n}$  con  $T_{1,n}$ ,  $x_{-1,n}$  con  $x_{1,n}$ , y de manera similar  $T_{-1,n+1}$  con  $x_{-1,n+1}$ .

Dos nuevas variables surgen con el objetivo de seccionar una parte de 3.65 y 3.66 y disminuir el número de términos que serán calculados en una sola expresión de manera directa.

$$F_{0,n} = \frac{2M}{(1+2M)}x_{1,n} + \frac{(1-2M)}{(1+2M)}x_{0,n} + \frac{B\Delta z}{2(1+2M)}[r_{P_{0,n}}] \quad 3.67$$

$$G_{0,n} = \frac{2M^1}{(1+2M^1)}T_{1,n} + \frac{(1-2M^1)}{(1+2M^1)}T_{0,n} - \frac{D\Delta z}{2(1+2M^1)}[r_{P_{0,n}}] \quad 3.68$$

De lo anterior 3.65 y 3.66 que representan las ecuaciones en el centro del reactor se ajustan mediante,

$$x_{0,n+1} = F_{0,n} + \frac{2M}{(1+2M)}x_{1,n+1} + \frac{B\Delta z}{2(1+2M)}[r_{P_{0,n+1}}] \quad 3.69$$

$$T_{0,n+1} = G_{0,n} + \frac{2M^1}{(1+2M^1)}T_{1,n+1} - \frac{D\Delta z}{2(1+2M^1)}[r_{P_{0,n+1}}] \quad 3.70$$

- Puntos intermedios entre el centro y pared del reactor

Ya que en los puntos intermedios ningún valor de las expresiones generales en 3.62 y 3.63 ningún valor es indeterminado, estas pueden ser utilizadas de manera directa, sin en cambio de manera análoga a los puntos en el centro del reactor las variables F y G surgen.

$$F_{m,n} = \frac{M}{2(1+M)} \left[ \left(1 + \frac{1}{2m}\right)x_{m+1,n} + \left(1 - \frac{1}{2m}\right)x_{m-1,n} \right] + \frac{(1-M)}{(1+M)}x_{m,n} + \frac{B\Delta z}{2(1+M)}[r_{P_{m,n}}] \quad 3.71$$

$$G_{m,n} = \frac{M^1}{2(1+M^1)} \left[ \left(1 + \frac{1}{2m}\right)T_{m+1,n} + \left(1 - \frac{1}{2m}\right)T_{m-1,n} \right] + \frac{(1-M^1)}{(1+M^1)}T_{m,n} - \frac{D\Delta z}{2(1+M^1)}[r_{P_{m,n}}] \quad 3.72$$

De lo anterior, las ecuaciones que representan los puntos intermedios se ajustan mediante,

$$x_{m,n+1} = F_{m,n} + \frac{M}{2(1+M)} \left[ \left(1 + \frac{1}{2m}\right) x_{m+1,n+1} + \left(1 - \frac{1}{2m}\right) x_{m-1,n+1} \right] + \frac{B\Delta z}{2(1+M)} [r_{P_{m,n+1}}] \quad 3.73$$

$$T_{m,n+1} = G_{m,n} + \frac{M^1}{2(1+M^1)} \left[ \left(1 + \frac{1}{2m}\right) T_{m+1,n+1} + \left(1 - \frac{1}{2m}\right) T_{m-1,n+1} \right] - \frac{D\Delta z}{2(1+M^1)} [r_{P_{m,n+1}}] \quad 3.74$$

- Pared del reactor

De acuerdo a la condición frontera 3.17, se considera lo siguiente.

$$x_{m_f+1,n} = x_{m_f-1,n} \quad 3.75$$

Donde  $m_f$ , representa el valor del numero de *incrementos* en el eje radial (cuando se ha llegado a la pared, cuando  $m_f = m$ ) y,  $m_f + 1$  el número de *puntos* en ese eje. En la Figura 3.9 se describe el concepto de mallado.

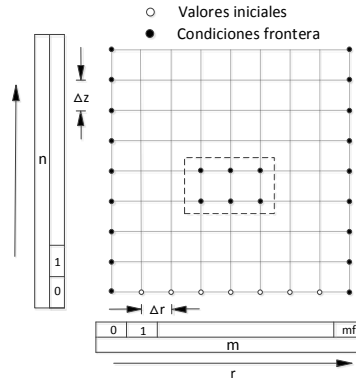


Figura 3.9 Mallado utilizado para aplicar método C-N.

Un nuevo problema se presenta para la condición frontera 3.28.

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{2\pi r K_e}{Q} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_i} \quad 3.76$$

Se establece que la temperatura en la pared del reactor ( $T_{m_f,n}$ ) será equivalente a la temperatura del medio de calentamiento, siendo una función de  $z$ , la cual está relacionada con el gradiente radial de temperatura en el tubo. Introduciendo un punto ficticio como se detalla en [73], la expresión 3.28 es:

---


$$\frac{T_{m_f,n+1} - T_{m_f,n}}{\Delta z} = \frac{\frac{2 \pi R_i K_e}{Q}}{2} \left[ \frac{T_{m_f+1,n+1} + T_{m_f+1,n} - T_{m_f-1,n+1} - T_{m_f-1,n}}{2 \Delta r} \right] \quad 3.77$$

Reordenando y solucionando para  $T_{m_f,n+1}$  resulta,

$$T_{m_f+1,n+1} = T_{m_f-1,n+1} + T_{m_f-1,n} - T_{m_f+1,n} + \frac{2 \Delta r}{\frac{\pi R_i K_e}{Q} \Delta z} (T_{m_f,n+1} - T_{m_f,n}) \quad 3.78$$

Como se puede analizar de la ecuación 3.78, el coeficiente localizado antes del paréntesis, el cual puede ser nombrado (H), es muy grande debido a que involucra el calor suministrado al reactor. Durante la búsqueda iterativa el valor de  $T_{m_f,n+1}$  claramente contendrá un error y magnificará el error de  $T_{m_f+1,n+1}$  vía ecuación 3.78 y el procedimiento numérico no convergerá. Sin embargo se puede utilizar la ecuación general 3.63 la cual requerirá de  $(T_{m_f+1,n} + T_{m_f+1,n+1})$  que se puede obtener después de agrupar los términos de la ecuación 3.78.

$$\begin{aligned} (1 + M^1)T_{m_f,n+1} &= \frac{1}{2} M^1 \left[ \left(1 + \frac{1}{2m}\right) (T_{m_f-1,n+1} + T_{m_f-1,n} \right. \\ &\quad \left. + H (T_{m_f,n+1} - T_{m_f,n})) + \left(1 - \frac{1}{2m}\right) (T_{m_f-1,n} + T_{m_f-1,n+1}) \right] \\ &\quad + (1 - M^1)T_{m_f,n} - \frac{D \Delta z}{2} [r_{p_{m_f,n}} + r_{p_{m_f,n+1}}] \end{aligned} \quad 3.79$$

De manera análoga a las dos regiones del reactor previamente detalladas la variable G surge.

$$\begin{aligned} G_{m_f,n} &= \frac{H M^1}{H M^1 (2m + 1) - H(M^1 + 1)m} \left[ \left(2m + 1 + \frac{4}{H} - \frac{4m}{H M^1}\right) T_{m_f,n} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4m}{H} T_{m_f-1,n} + \frac{4 D \Delta z m}{H M^1} r_{p_{m_f,n}} \right] \end{aligned} \quad 3.80$$

Finalmente se obtiene la ecuación 3.81 que describe la temperatura mediante diferencias finitas en la pared del reactor.

$$\begin{aligned} T_{m_f,n} &= G_{m_f,n} + \frac{H M^1}{H M^1 (2m + 1) - H(M^1 + 1)m} \left[ -\frac{4m}{H} T_{m_f-1,n+1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{4 D \Delta z m}{H M^1} r_{p_{m_f,n+1}} \right] \end{aligned} \quad 3.81$$

Las condiciones iniciales y de contorno del problema están expresadas por:

$$T_{m_f,0} = T_w \quad 3.82$$


---

---

---


$$T_{m,0} = T_0, \quad 0 \leq m \leq m_f - 1 \quad 3.83$$

$$x_{m,0} = 0 \quad 3.84$$

Como se puede observar en la Figura 3.9 a medida que se avanza en el eje axial (z), se obtiene valores de acuerdo a la posición radial. Siendo necesario determinar un valor promedio en cada incremento de  $\Delta z$ , es decir a cada paso en la longitud del reactor. Lo anterior se puede realizar mediante un método de integración que determine el área bajo la curva de la función que se genera al trazar los valores radiales en cada incremento  $\Delta z$ .

Mediante método del trapecio se obtiene la conversión promedio.

$$x_a = 2 \left[ \frac{1}{2m} \left( x_{0,n} \frac{\Delta r_0}{R_i} + 2 \sum_{\tilde{n}=1}^{m_f-1} x_{\tilde{n},n} \frac{\Delta r_{\tilde{n}}}{R_i} + x_{m_f,n} \frac{\Delta r_m}{R_i} \right) \right] \quad 3.85$$

---

## 3.4 Propiedades de Transporte.

### 3.4.1 Coeficiente de Difusión Efectivo.

La teoría que describe la difusión en mezclas binarias a presiones bajas ha sido bien desarrollada y difundida en algunos textos, donde se integran otras propiedades de transporte fundamentales tales como viscosidad y conductividad térmica [70]. La teoría resulta de la ecuación de Boltzmann y es resultado de los estudios de Chapman y Enskog, quienes independientemente derivaron la siguiente ecuación.

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{3}{16} \frac{(4 \pi k T P M_{AB})^{\frac{1}{2}}}{n \pi \sigma_{AB}^2 \Omega_D} f_D \quad 3.86$$

$\Omega_D$ , representa la integral de colisión por difusión, y es una función de la temperatura. Ésta depende de la selección de la ley de fuerzas intermoleculares entre moléculas colisionadas.  $\sigma_{AB}$ , es una longitud característica, esta también depende de la ley de fuerzas intermoleculares. Finalmente  $f_D$  es un término de corrección el cual es del orden de la unidad entre 1.0-1.2 [70].

Si  $f_D$  es considerado como la unidad y el número de moles ( $n$ ) es expresado mediante la ley de gases ideales la ecuación puede escribirse como:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0.00266 T^{3/2}}{P M_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad 3.87$$

La ecuación anterior es derivada para la determinación de la difusión de gases no polares, moléculas monoatómicas y esféricas. Esta expresión provee buenos resultados del coeficiente de difusión, con un porcentaje de error menor al 10% en relación a los valores experimentales [70].

Cuando uno de los componentes dentro de la mezcla gaseosa es polar la ecuación anterior sigue siendo válida, pero los valores de la integral de colisión por difusión y la longitud característica son modificados ya que estos se originan a partir de los parámetros de Lennard-Jones [70].

Se han sugerido métodos alternativos para la estimación de coeficientes de difusión para mezclas binarias y componentes polares [71]. Donde  $\Omega_D$  y  $\sigma_{AB}$  son



---

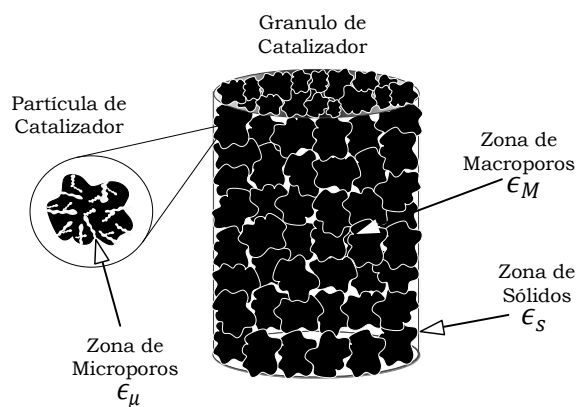
determinados de acuerdo a los efectos de polaridad representados por el momento dipolo de los componentes en la mezcla gaseosa.

De acuerdo a que se requiere el coeficiente de difusividad efectiva para resolver el modelo, es necesario determinar el arreglo que pueden presentar los poros en la partícula catalítica, poros donde se presentaran los fenómenos de transferencia de masa interno y de reacción [69].

Al analizar la difusividad global  $\mathcal{D}_{AB}$  y de Knudsen  $\mathcal{D}_k$ , el parámetro importante es el tamaño del poro. La difusividad global es una función de la velocidad molecular y de la trayectoria libre media; esto es, de la temperatura y la presión. La difusividad de Knudsen depende de la velocidad molecular y del radio del poro [69].

La aglomeración de las partículas porosas produce un granulo de catalizador, el cual se considera contiene dos regiones de espacios vacíos: espacios pequeños dentro de las partículas individuales, y mayores entre las propias partículas. Por lo tanto, se dice que estos materiales contienen sistemas de porosos bimodales.

Por lo común, a los espacios vacíos en el interior de las partículas se les llama microporos, mientras que a los espacios vacíos entre las partículas se les denomina macroporos [69]. En la Figura 3.10 se puede observar el concepto previamente descrito.



*Figura 3.10 Granulo catalítico con un sistema de porosos bidispersos.*

---

Un modelo que se ha desarrollado para esquematizar el acoplamiento de un sistema de poros bimodales es el denominado modelo de poros en desorden.

Donde se considera que el gránulo consiste de un conjunto de partículas pequeñas. Los espacios vacíos no se consideran como capilares, sino como una serie de regiones vacías cortas que rodean y están rodeadas por partículas individuales. De igual forma se considera que el transporte en el gránulo se verifica por una combinación de difusión a través de la región macro (fracción de espacios vacíos  $\epsilon_M$ ) y la región micro (fracciones de espacios vacíos  $\epsilon_\mu$ ), obteniendo así valores de difusividad  $\bar{D}_M$  y  $\bar{D}_\mu$  que son representadas sobre poros cilíndricos rectos [69].

El modelo de poros en desorden también puede aplicarse a sistemas mono dispersos. Para un gránulo que solo contenga macro poros  $\epsilon_\mu = 0$ . Y de manera análogo para un material que contenga micro poros  $\epsilon_M = 0$  [69].

#### 3.4.2 Coeficiente de Conducción Térmica Efectivo.

Las conductividades térmicas efectivas de los gránulos de catalizador son sorprendentemente bajas. Esto quiere decir que existen gradientes de temperatura intragranulares bastante considerables, y la velocidad total puede verse afectada por estos efectos térmicos. La conductividad térmica efectiva es la energía transferida por unidad de área total del gránulo [69].

Uno de los factores que más contribuyen a los bajos valores de K. es el gran número de espacios vacíos que obstaculizan el transporte de energía. Además, la trayectoria a través de la fase sólida ofrece una considerable resistencia térmica en muchos materiales porosos, especialmente los gránulos hechos por compactación de partículas microporosas. Este comportamiento se comprende claramente al considerar a estos materiales como un conjunto de partículas que están en contacto entre sí solamente por medio de puntos adyacentes. Se ha comprobado experimentalmente que dichos puntos de contacto son regiones de alta resistencia térmica [69].

---

Los materiales tales como los gránulos de alúmina, pueden considerarse como un conjunto poroso dentro de un segundo sistema poroso. Cada una de las partículas de las que está constituido el gránulo consiste en una región microporosa. Estas partículas tienen puntos de contacto con otras partículas similares y están rodeadas de regiones macroporosas, de manera análoga al sistema de poros bidiperso considerado en el coeficiente de difusión efectivo, Figura 3.8. Cuando se consideran de esta manera, la conductividad térmica del sólido global tiene poca influencia sobre  $K_e$  [69].

La presión de compactación de los gránulos catalíticos y la naturaleza del fluido que se introduce en los poros también afectan a la conductividad térmica. A medida que se aumenta la presión usada para compactar las partículas microporosas (se reduce la fracción de espacios macroporosos), estas áreas de contacto aumentan y lo mismo sucede con  $K_e$ .

La teoría de la transferencia de calor en materiales porosos no se ha desarrollado al mismo grado que la de transferencia de masa. La contribución de la fase sólida hace que el problema resulte más complejo. Todavía no es posible predecir  $K_e$  con precisión a partir de las propiedades de las fases fluida y sólida.

Un enfoque diferente y más aproximado propone que se considere a la conductividad térmica efectiva ( $K_e$ ) como una función basada solamente en la fracción de fase sólida ( $\epsilon_s$ ) y las conductividades térmicas de la fase de fluido global ( $K_G$ ) y de la fase sólida ( $K_s$ ) [69].

$$K_e = K_s \left( \frac{K_G}{K_s} \right)^{1-\epsilon_s} \quad 3.88$$

En el Apéndice B de este trabajo se detalla con mayor amplitud el modelo y secuencia de cálculo utilizado para obtener el coeficiente de difusión efectivo y conductividad térmica efectiva.

---

### 3.5 Síntesis del Catalizador Ni-Co-Hidrotalcita-WOx.

La Hidrotalcita así como precursores de los metales de Ni, Co y W fueron preparados por el método de coprecipitación [74].

Una primera solución acuosa fue preparada con sales de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con una concentración 0.84M, para obtener un 10%w de Ni y 4.5%w de Co en el catalizador calcinado. Posteriormente se realizó una segunda solución acuosa conteniendo NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con una concentración 2.25M. Una vez formadas ambas soluciones, fueron mezcladas de manera simultánea mediante goteo sobre una suspensión de Bohemita y  $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con concentración 0.71M a una temperatura de 70°C, para obtener un 0.5%w de W. La presencia de bohemita fue con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas una vez en el procedimiento de compactación [75].

La adición fue acompañada de agitación continua a 500 r.p.m. El pH durante la adición fue controlado en un rango de 9 a 10. Después de acabado el goteo la agitación se prolongó durante 1 hora. El gel obtenido fue añejado durante 18 horas a 70°C sin agitación. Posteriormente se filtró a vacío para eliminar el exceso de agua utilizada en la coprecipitación y simultáneamente se lavó con abundante agua desionizada para eliminar impurezas y reactivos no consumidos. Luego se sometió a secado en estufa a 120°C durante 24 horas. El sólido fue calcinado en mufla a 500 °C durante 5 horas.



*Figura 3.11 Procedimiento de mezclado.*



*Figura 3.12 Adición de las soluciones precursoras.*

Para el procedimiento de coprecipitación se realizaron dos soluciones con las sales correspondientes y una suspensión de bohemita. La fracción masa de los sólidos en el procedimiento de adición se observa en la Tabla 3.2.

*Tabla 3.2 Cantidad de sales precursoras iniciales para preparar 100 g de HTB-1.*

Sólidos durante coprecipitación	W (grs)	%w
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	167	0.223
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	253	0.338
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	0.067
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22	0.029
$(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8.2	0.011
Bohemita	36	0.048
NaOH	160	0.214
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	53	0.071

### 3.6 Caracterización del Catalizador Ni-Co-Hidrotalcita-WOx.

Las razones para medir las características de un catalizador solido son:

- I. Comprender la relación física, química, y de propiedades catalíticas relativas a la estructura del catalizador y su función.
- II. Investigar causas de desactivación, proponer procedimientos para regeneración, así como seleccionar el catalizador cuyas propiedades minimicen dicha desactivación.
- III. Determinar propiedades física y química de la estructura catalítica como (composición, tamaño de poro y área superficial) con el propósito de aplicarse al diseño del reactor, modelado y procedimientos de optimización.
- IV. Establecer un control de calidad en la producción de catalizadores así como monitorear cambios en las propiedades físicas y químicas durante la preparación, activación y reacción [76].

Cualquiera de estas razones para caracterización es tan importante como las otras; En principio cada una de estas caracterizaciones es relevante [76].

---

### 3.6.1 Propiedades Físicas.

Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro son propiedades físicas importantes en un catalizador, debido a que ellas determinan la medida de sus superficies internas disponibles para el arreglo de sitios activos, accesibilidad de los reactantes a estos sitios y cómo es facilitado el transporte de los reactivos-productos desde las superficie del catalizador hacia la fase fluida.

Los poros en los catalizadores son aumentados durante el secado o calcinación debido a la formación de óxidos; sin embargo algunos materiales como carbón y zeolitas poseen porosidad natural [76].

El tamaño y número de poros determinan el área superficial interna. Las áreas grandes usualmente presentan ventajas (baja densidad o pequeños tamaños de poro) maximizan la dispersión de los componentes del catalizador; Sin embargo moléculas como las que se encuentran en mezclas de petróleo pesado pueden ser suficientemente grandes y ser excluidas de poros pequeños del catalizador [76].

- Área específica, tamaño y volumen medio de poro.

El método más común empleado para la medición de áreas se basa en la adsorción física y condensación de  $N_2$  en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de  $N_2$  adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atmósfera. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie [69,76].

Para calcular el área es necesario determinar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa mono molecular de acuerdo como lo propone el método de Brunauer-Emmett-Teller [69].

El área específica medida de esta manera puede no ser representativa del proceso catalítico. Ya que solo una parte de la superficie, esto es, los centros activos, son los efectivos para la quimisorción de los reactantes, mientras que el  $N_2$  se fisisorben toda la superficie del catalizador.

---

Además, cuando el catalizador está disperso en un soporte de área considerable, es posible que solo una parte del área del soporte este cubierta con átomos de material catalítico. Por tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos de modo que la superficie catalíticamente activa sea menor a que si los átomos estuvieran completamente dispersos o separados [69].

En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen de gas adsorbido en una muestra de material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atm de presión. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0°C y 1 atm (temperatura y presión normales) en función de la presión, o en forma de la relación entre la presión del sistema y la presión de vapor a la temperatura de operación, creando el gráfico conocido de isothermas de adsorción y desorción [69].

Después de un análisis de muchos datos los autores observaron, que la parte inferior de la región lineal del gráfico corresponde a una adsorción tipo mono molecular completa y por lo tanto se puede calcular el volumen de una capa de gas  $V_m$ . Este dato y el área que ocupa una molécula de  $N_2$  permiten calcular el área total del sólido [69].

Por lo anterior Brunauer, Emmett y Teller propusieron la ecuación conocida linearizada para la adsorción de multicapas.

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(1 - c)p}{v_m c p_0} \quad 3.89$$

Donde:

$p_0$  = Presion de vapor o saturacion.

$p$  = Presion del sistema.

$c$  = Representa una constante para cada temperatura y cada sistema gas – sólido.

Analizando la ecuación emitida por Brunauer y colaboradores se determina:

$$\frac{(1 - c)}{v_m c} = \text{Pendiente de la recta.}$$

$$\frac{p}{p_0} = \text{Variable independiente.}$$

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \text{Variable dependiente de la presión relativa}$$

$$\frac{1}{v_m c} = \text{Ordenada al origen.}$$

- Clasificación de las Isotermas de Adsorción.

Las isotermas constan de un proceso o trayectoria de adsorción y otro de desorción que cuando no coinciden (Figura 3.13, IV y V) dan lugar a ciclo de histéresis. Estas isotermas proporcionan información del volumen adsorbido a cierta presión, permiten calcular las áreas superficiales del sólido, tamaños de poro y su distribución y los calores de adsorción [77]. En la Figura 3.13 se presenta la clasificación de seis perfiles típicos de isotermas, de acuerdo a la IUPAC.

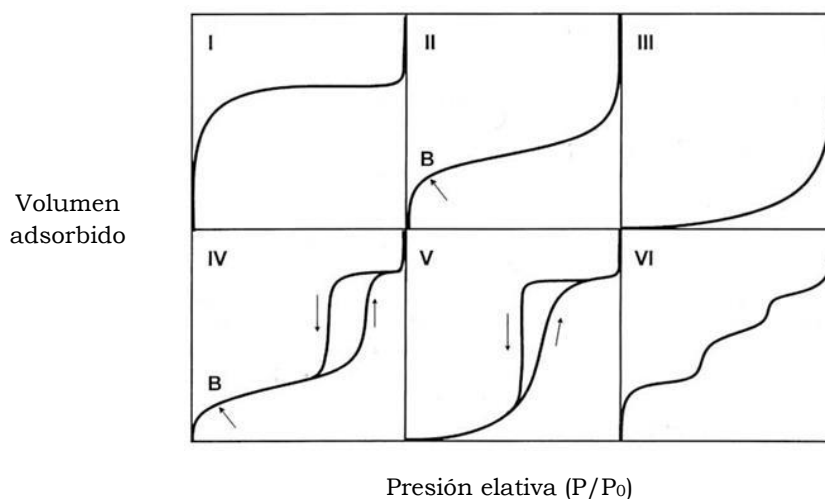


Figura 3.13 Clasificación de isotermas de adsorción y desorción, (fisisorción).  
(Arianee Sainz V., 2014).



---

A partir de la descripción de los tipos de gráficos se puede enunciar de la siguiente manera [78].

- I. La isoterma tipo I se caracteriza debido a que la adsorción se produce a presiones relativas bajas y esta se observa en sólidos microporosos.
- II. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbono.
- III. La isoterma III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizado.
- IV. La isoterma IV se ha observado en sólidos mesoporoso. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- V. La isoterma del tipo V, en semejanza con la isoterma del tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débil, pero se observa diferencia al no presentar en el tramo final carácter asintótico
- VI. La isoterma del tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalón ocurre solo en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Se han observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La histéresis formada por las isothermas se clasifica en cuatro diferentes tipos [77]:

Tipo A: Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares.

Tipo B: Característica de poros formados por láminas paralelas.

Tipo C: Característica de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.

Tipo D: Tipo raro de histéresis poco frecuente.

Tipo E: Ocurre para poros grandes y radios efectivos variables.

---

### 3.6.2 Propiedades Químicas y Estructurales.

Propiedades catalíticas de un material (actividad, selectividad y estabilidad) son generalmente determinadas por propiedades químicas de la superficie de átomos y moléculas; sin embargo, especies impuras existentes en la estructura puede migrar a la superficie durante el pretratamiento y reacción, afectando las propiedades catalíticas. Las propiedades químicas de un material catalítico incluyen la composición, estructura, morfología, acidez y reactividad [76].

La mayoría de las propiedades son determinadas mediante métodos espectroscópicos, cuyos análisis de composición y estructura se encuentran a escala microscópica. En general las herramientas de espectroscopia promueve la excitación de un material mediante radiación electromagnética en la superficie generando una emisión como respuesta [76].

- Difracción de Rayos X

Es una técnica de caracterización que proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos, así como la ordenación y espaciado de los átomos. Consiste en hacer incidir sobre un sólido un haz de Rayos X variando el ángulo de incidencia y recogiendo la intensidad de los rayos reflejados [77].

En 1912, Bragg propuso una ecuación cuantitativa de la difracción de Rayos X (Ec 3.45), donde un haz choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\Theta$ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación, mediante la siguiente expresión.

$$n \lambda = 2 * D_{IP} * \text{Sen } \theta \quad 3.90$$

Donde:

$D_{IP}$  = Distancia interplanar.

$n$  = Orden de refracción.

$\theta$  = Angulo de incidencia.

---

Para los estudios analíticos de difracción, la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta forma, los cristales están orientados en todas las direcciones posibles y por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles [77].

### 3.7 Preparación de los Gránulos Catalíticos.

Los gránulos catalíticos pueden tener dimensiones geométricas tales como, esferas, cilindros, tabletas, pellets, anillos, silletas, etc. A fin de tener lechos catalíticos en el reactor que ofrezcan baja caída de presión. Los primeros tres tipos de formas tienden a ser los más empleados debido a que se encuentra una amplia referencia e información para su manufactura [76].

De acuerdo a la forma geométrica seleccionada, el tipo de técnica de aglomerado es fundamental, ya que algunos materiales en polvos presentan fuerzas de cohesión menores, representadas en baja resistencia mecánica del gránulo catalítico [76].

Dentro de las técnicas más empleadas se encuentran:

- Granulación
- Aplicación de aditivos
- Extrusión
- Pelletización mediante compactación

La formación de pellets a través de compactación se realiza mediante compresión del catalizador en polvo en espacios cilíndricos usualmente a presiones desde 100-4000 atm, generando buenos resultados de resistencia mecánica [76]. Esta técnica es considerada como una de las más tediosas y consumidoras de tiempo para producir partículas catalíticas. Sin embargo, los pellets pueden ser utilizados ventajosamente en procesos sometidos a reacciones fase gas o líquida donde las aplicaciones requieren firmeza, dureza y dimensiones uniformes en las partículas [76].

---

La aplicación de agentes aglomerantes también conocidos como “Binder” puede ser una variante para dar forma a las partículas de catalizador. Sin embargo se corre el riesgo de modificar la estructura interna del catalizador. Alterando el índice de acidez o basicidad del mismo, reflejada en: actividad, selectividad, estabilidad y conversión hacia reacciones secundarias.

Por lo anterior, en este trabajo se eligió por disposición de las herramientas y materiales realizar el procedimiento de pelletización mediante compactación para construir cilindros de 1/8” (3.17 mm) de diámetro y longitud respectivamente.

Para lo cual se diseñó y construyó un dado de acero inoxidable para la compactación, Figura 3.14.



*Figura 3.14 Dispositivo de compactación.*

La compactación se realizó a una montadora Buehler modelo 2000 a una presión manométrica de 205 Kg/cm<sup>2</sup> [75], Figura 3.15.



*Figura 3.15 Montadora Buehler 2000.*  
(Metalografía, UAM-A, 2015).

### 3.8 Diseño y Construcción del Reactor Catalítico.

Uno de los puntos fundamentales es definir las dimensiones del reactor, debido a que esto dependerá el porcentaje de conversión. Como se ha estudiado en reactores continuos tubulares, la conversión aumenta a medida que se avanza a través de la longitud [66]. Sin embargo es importante considerar para el diseño las limitantes que se presentan en la operación experimental, debido a que no es recomendable operar reactores de grandes dimensiones para realizar investigación preliminares. Dentro del modelado de PBTR se realizan consideraciones que simplifican la implementación de la solución de las PDE y esto se ve reflejado principalmente en eliminar términos de dispersión axial en el balance de materia y energía [69].

En las Figuras 3.16 y 3.17 se observa el diseño de PBTR en acero inoxidable que se utilizó para la evaluación de HTB-3 en el proceso de ESR.

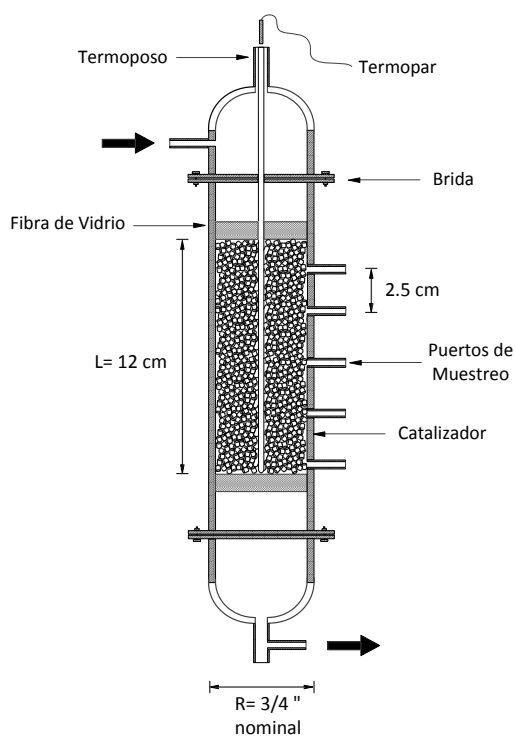


Figura 3.16 Diseño del PBTR para evaluación catalítica de HTB-3.

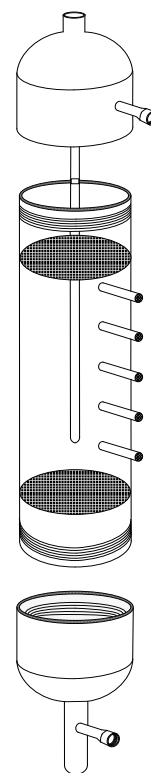


Figura 3.17 Modelo isométrico de PBTR.

---

Generalmente cuando se trabaja en reactores con diámetros pequeños el término de dispersión axial puede ser despreciado de las ecuaciones de balance de masa y energía, por lo que un par de reglas heurísticas en el diseño de reactores ha proporcionado las siguientes relaciones de diámetro y longitud [69].

$$d/d_p \leq 7 \quad 3.91$$

$$L/d_p \geq 30 \quad 3.92$$

Por lo anterior se decidió emplear un diámetro nominal de  $\frac{3}{4}$ ". La sección de empacado tiene una longitud máxima de 15 cm para alojar los gránulos catalíticos. Se implementaron 5 puertos de muestreo para análisis cromatográfico a una distancia de 2.5 cm entre ellos, el primero se posicionó 2 cm iniciado el lecho catalítico. En la parte se soldó una malla de acero inoxidable como soporte de la cama empacada.

Para la medición de la temperatura el diseño considero un termoposo presente en el centro del reactor, que se distribuye a lo largo del reactor (sujeto a la parte superior de la tapa del reactor), un termopar fue desplazado manualmente para registrar la temperatura, coincidiendo con cada sección de las tomas de muestras.

La alimentación de la mezcla fase gas se realizó por la parte superior, mientras que la salida de los productos de reformación se envió por la parte inferior.

### 3.9 Evaluación Catalítica.

#### 3.9.1 Procedimiento Experimental.

La reacción catalítica se llevó a cabo en un reactor convencional de lecho fijo, tubular de acero inoxidable, con una longitud de 12 cm de lecho (Figura 3.16). El catalizador fue granulado en forma cilíndrica y se depositó una carga de 18 g. La alimentación al reactor consistió de etanol, agua y  $N_2$  (Infra-Air Products) en fase gas con un espacio-velocidad WHSV de  $118\text{ h}^{-1}$ . La mezcla de agua y etanol se alimentó con una relación molar de 4/1 en presencia de una corriente de  $N_2$  usando dos saturadores metálicos como se puede observar en el diagrama de flujo, Figura 3.18.

La temperatura axial del reactor se midió con un termopar ubicado a la mitad del diámetro del reactor y la conversión se evaluó usando cinco puertos de muestreo soldados a lo largo de la pared del reactor.

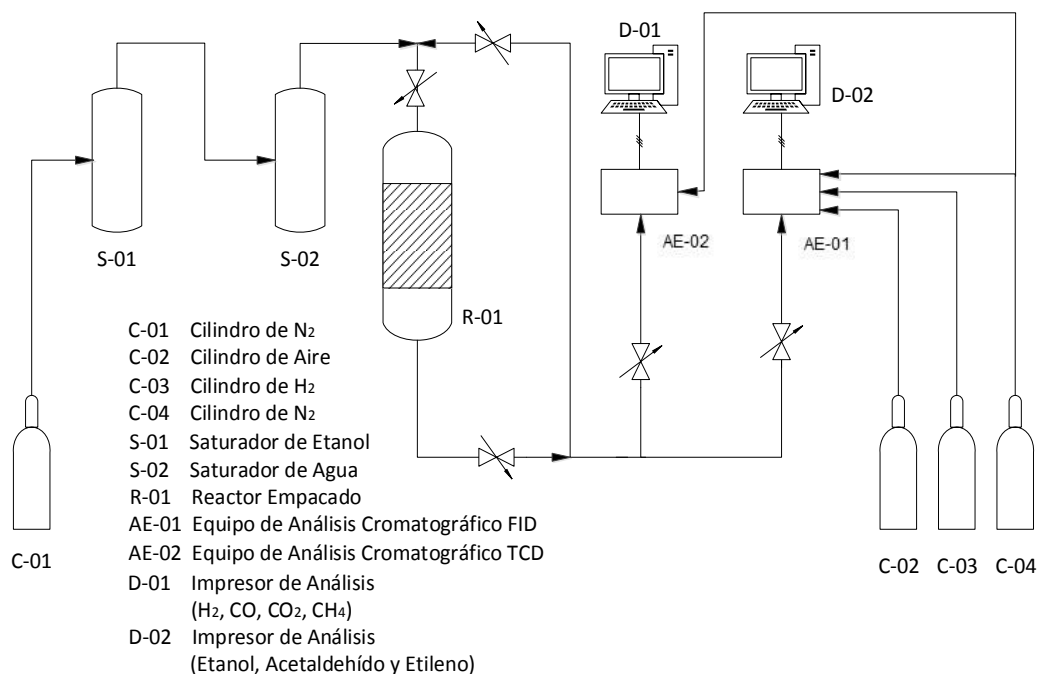


Figura 3.18 Diagrama de flujo de las instalaciones de ESR.

La temperatura de activación del catalizador fue controlada a  $450^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) en un flujo de  $H_2$  por 30 min para limpiar y activar su superficie. Después de este paso

---

se introdujo un flujo de N<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>/min) a fin de eliminar todo el gas H<sub>2</sub> remanente dentro del reactor.

La evaluación del catalizador se realizó a tres diferentes temperaturas de reacción: 450, 500 y 550°C. Se mantuvo al catalizador a la temperatura de reacción por 30 min para poder hacer tres análisis cromatográficos. Cada análisis de los reactivos y de los productos de reacción se hizo en línea con el cromatógrafo de gases. Con una válvula de inyección automática interior se dividió a la muestra en dos porciones que se analizaron para obtener una cuantificación completa de los productos de reacción. Se identificaron: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> usando el detector de conductividad térmica (TCD) con una columna empacada de sílica gel 12 grado 60/80 (18 x 1/8 pulgadas) en un cromatógrafo Gow-Mac 550. Etanol, acetaldehído y etileno se analizaron en un cromatógrafo Varian 3800 con detector de ionización de flama (FID), usando una columna capilar (Varian, VF-1ms, 15 m, 0.25 mm, 0.25 μm). Se determinaron la conversión, selectividad y temperatura a lo largo del reactor.



---

## Capítulo 4 Resultados.

### Resumen

*Esta sección está destinada a mostrar una primera sección de resultados, se aterrizan los primeros objetivos específicos que se plantearon para este proyecto, tal como realizar la síntesis de un catalizador bimetálico en polvo, su posterior caracterización en sus diferentes presentaciones y la construcción del lecho catalítico. Debido a que el proceso de ESR se planteó llevar en un reactor integral, las propiedades de transporte son fundamentales para brindar el cierre del modelo, a través de este capítulo es posible analizar su comportamiento de acuerdo a la temperatura. En la parte final se muestra el reactor tubular y los perfiles de temperatura y conversión obtenidos de la solución numérica.*

### 4.1 Catalizador Bimetálico.

Una vez aplicada la metodología de coprecipitación se obtuvo el catalizador bimetálico (Níquel, Cobalto) soportado en hidrotalcita y estabilizado con tungsteno, de acuerdo a la Figura 4.1 se puede observar el polvo obtenido después del procedimiento de secado y previo a calcinación. La Figura 4.2 ilustra el resultado del proceso de calcinación a 500 °C durante 5 hrs.



Figura 4.1 Catalizador bimetálico, HTB-1.

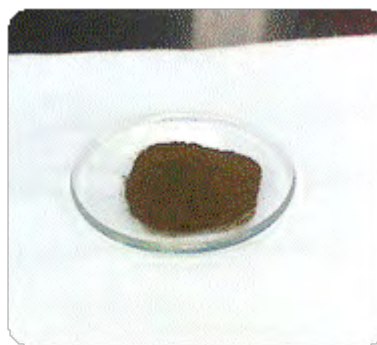


Figura 4.2 Catalizador calcinado, HTB-2.

### 4.2 Construcción de Gránulo y Lecho Catalítico.

En la Tabla 4.1 se detalla las características geométricas de los gránulos catalíticos.

*Tabla 4.1 Dimensiones de los gránulos catalíticos.*

Técnica de granulación	Forma geométrica	Diámetro (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Densidad del lecho catalítico Kg/m <sup>3</sup>
Compactación	Cilíndrica	1/8	1/8	585

En la Figura 4.3 y 4.4 se puede observar los gránulos una vez que se llevó a cabo la compactación, aplicando una presión manométrica de 205 Kg/cm<sup>2</sup>. La presentación preliminar (no calcinado) del lecho catalítico estableció una longitud de 16 cm.



*Figura 4.3 Lecho catalítico preliminar construido de HTB-1.*



*Figura 4.4 Gránulos catalíticos de HTB-1.*

Posterior a la calcinación se observa un cambio en la densidad del lecho catalítico, debido a la reestructuración por la formación de óxidos metálicos y la pérdida de humedad, reduciéndose a 12 cm. La Figura 4.5 muestra el lecho catalítico una vez calcinados los gránulos sintetizados a partir de HTB-1.

La síntesis de los gránulos catalíticos no se realizó a partir de HTB.2, debido a que este procedimiento no mostro la resistencia mecánica suficiente, y la fractura de los cilindros fue constante.

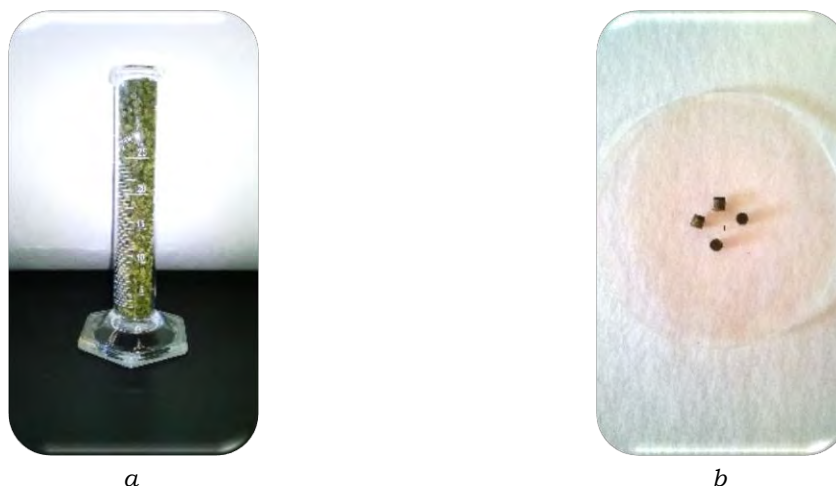


Figura 4.5 Lecho catalítico para evaluación en ESR.

### 4.3 Caracterización del Catalizador.

#### 4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno.

Se contó con tres presentaciones de catalizador. Se sometieron a un análisis técnico de adsorción y desorción de gas nitrógeno para poder determinar los valores de área BET, volumen y radio medio de poro. Al graficar los valores experimentación se crearon las siguientes isotermas.

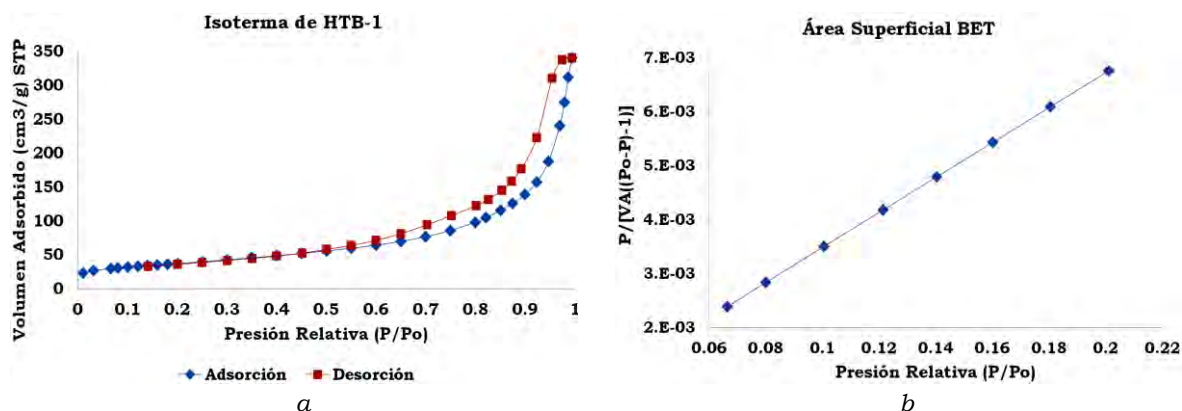


Figura 4.6 a) Isotermas de HTB-1. b) Linealización de la Ec. de BET.

Como se puede observar en la Figura 4.6 a), el fenómeno de histéresis se presenta a partir de una presión relativa aproximada a 0.5.

De acuerdo a la clasificación IUPAC el ciclo de histéresis más adecuado en HTB-1 es del tipo IV, observado en materiales sólidos porosos, por presentar un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, mediante un mecanismo de llenado de multicapas.

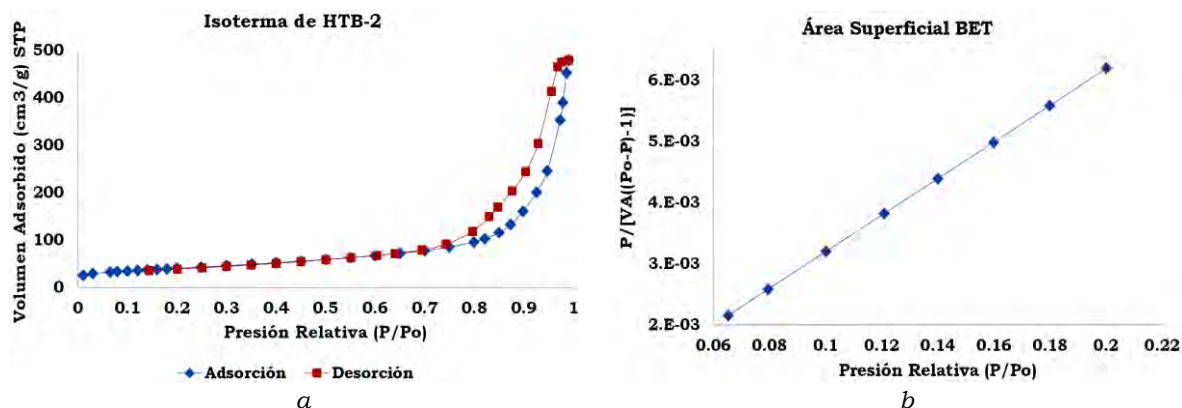


Figura 4.7 a) Isotermas de HTB-2. b) Linealización de la Ec. de BET.

De acuerdo a que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción mono molecular completa como se observa en las Figuras b) de 4.6, 4.7 y 4.8, se puede determinar con precisión el volumen de una capa de gas  $V_m$  de acuerdo a la linealización establecida por BET, y evaluar la superficie total.

En la Figura 4.7 a), se puede observar que el ciclo de histéresis se genera a una presión relativa mayor que HTB-1, aproximadamente 0.7 de la presión relativa, como resultado de una mayor cantidad de gas adsorbido.

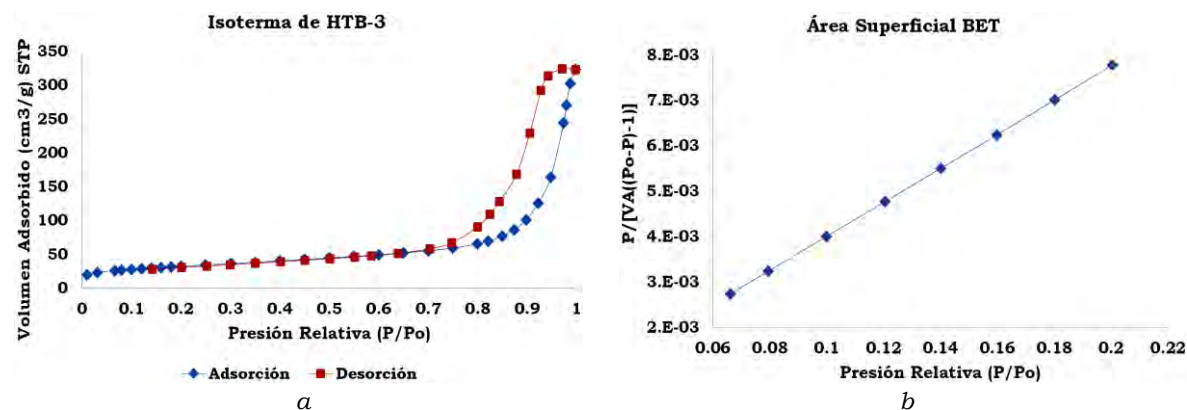


Figura 4.8 a) Isotermas de HTB-3. b) Linealización de la Ec. de BET.

Como se puede observar en la Figura 4.8 a), el ciclo de histéresis se mantiene a una presión relativa similar de HTB-2, sin embargo la cantidad adsorbida se ve disminuida por la aglomeración a presión de las partículas, para la formación del gránulo catalítico HTB-3.

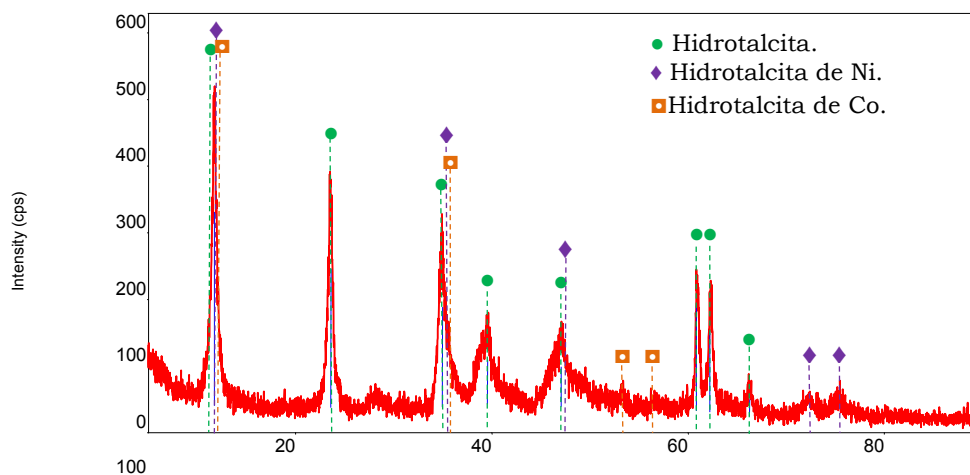
Un resumen de los resultados se detalla en la Tabla 4.2. En el Apéndice C. se encuentran los reportes generales íntegros de los análisis superficiales.

*Tabla 4.2 Características superficiales del catalizador.*

Catalizador	Área superficial BET	Diámetro medio de poro, $2a$	Volumen medio de poro, $V_g$
HTB-1	133.2097	111.7550	0.372171
HTB-2	144.5165	151.3149	0.546688
HTB-3	115.1833	131.2829	0.378040

#### 4.3.2 Patrones de Difracción (XRD).

La presencia de las reflexiones de hidrotalcita (HT), también conocidos como hidróxidos dobles laminares (LDHs) se pueden observar en la Figura 4.9. En específico en  $2\theta = 11.7, 23.6, 34.9, 39.57, 47.1, 60.87, 62.21$  y  $66.26$ , representado por picos agudos, indicando una elevada estructura cristalina típica de un material hidrotalcita mediante un arreglo hexagonal en su estructura (HT, JCPDS file 70-2151). Los metales de Ni y Co se observan en estructuras de hidrotalcitas.



*Figura 4.9 Patrones de difracción, XRD HTB-1.*

---

La estructura de hidrotalcita como precursora de óxidos (ex-LDH) fue analizada posterior a calcinación a 500°C. La figura 4.10 muestra las reflexiones después de su restructuración mediante la destrucción laminar, formando una serie de materiales amorfos, tal como Espinela de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), Oxido de Magnesio (Periclusa  $\text{MgO}$ ), Espinela de Magnesio y Niquel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), ( $\text{MgNiO}_2$ ), Bunsenita ( $\text{NiO}$ ) y Alúmina ( $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Donde la formación de óxidos metálicos promueve la basicidad de catalizador y la baja actividad en la reacción de deshidratación de etanol promotora de la formación de coque en los sitios activos y desactivación del material catalítico.

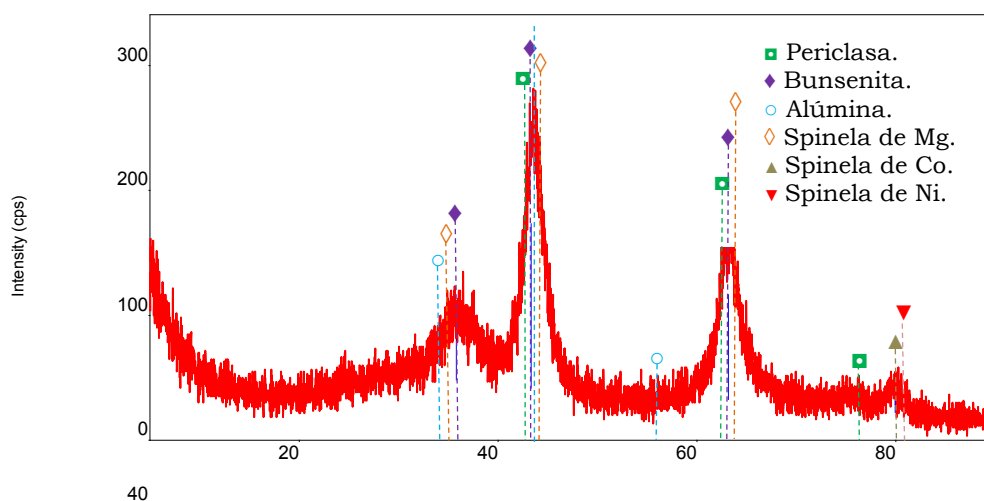
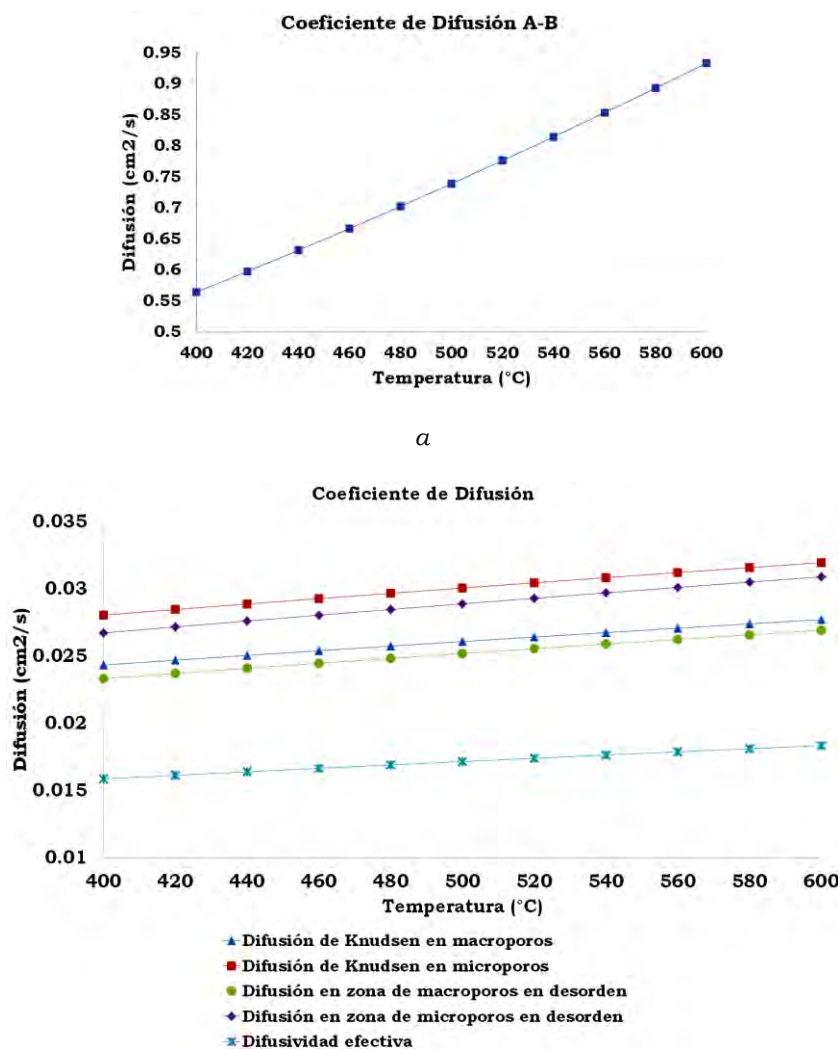


Figura 4.10 Patrones de difracción, XRD HTB-2.

## 4.4 Propiedades de Transporte.

### 4.4.1 Coeficiente de Difusión Efectivo.

De acuerdo a la Figura 4.11 a), se observa que el coeficiente de difusión molecular presenta un comportamiento lineal a media que se eleva la temperatura y presenta el mayor gradiente de difusión.



b

Figura 4.11 a) Difusividad global. b) Coeficiente de difusión en región de poro, modelo de poros en desorden y de difusión efectivo.

A partir de la Figura 4.11 b), se observa que el transporte en el gránulo catalítico se da por una combinación de difusión a través de la región macroporosa y

---

microporosa, donde el procedimiento de difusión en la zona de microporos es el controlante.

La difusividad de Knudsen es una función del tamaño de poro, donde el tamaño de poro (diámetro de poro) es mayor en la zona microporosa de HTB-2 (catalizador en polvo calcinado), a diferencia de la zona de macroporos de HTB-3 (gránulo catalítico).

De manera análoga la difusión mediante el modelo de poros en desorden se ve favorecida en la región interna de las partículas catalíticas con las que está construido el gránulo.

El coeficiente de difusión efectivo es el resultado del acoplamiento de un sistema de poros bimodal, mediante una distribución como poros en desorden.

Para una densidad de granulo catalítico cilíndrico,  $\rho_p$  igual a 0.796, se evaluó una fracción de espacios vacíos en la zona de macroporos,  $\epsilon_M = 0.301$ , mientras que en la zona de microporos,  $\epsilon_\mu = 0.435$ .

#### 4.4.2 Coeficiente de Conducción Térmica Efectivo.

El coeficiente de conductividad térmica efectivo se determinó para cada fase presente en el reactor de lecho fijo. La fase fluida estuvo enfocada en la mezcla de gases de reacción. La fase solida describió el lecho catalítico.

Como se puede observar en la Figura 4.12 a), la fase fluida presenta la menor capacidad de transferencia de calor en el sistema. En contraste la fase solida b), controla el procedimiento de transferencia de calor a través del medio de calentamiento hacia el interior del reactor, es decir la transferencia de energía se realizó en base al fenómeno de conducción térmica molecular en el lecho catalítico, la fracción ocupada por los sólidos presentes en el gránulo catalítico  $\epsilon_s$  representó el medio de enlace de energía. Para una densidad de gránulo catalítico cilíndrico,  $\rho_p$  igual a 0.796, se evaluó una fracción de sólidos,  $\epsilon_s = 0.264$ .

Como se pudo observar en la Figura 4.10, la composición del catalizador calcinado HTB-2 muestra la existencia de óxidos metálicos: NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgO y



$\text{Al}_2\text{O}_3$ , por lo que la conductividad de la fase sólida se determinó mediante la aportación de conductividad de cada especie oxidada.

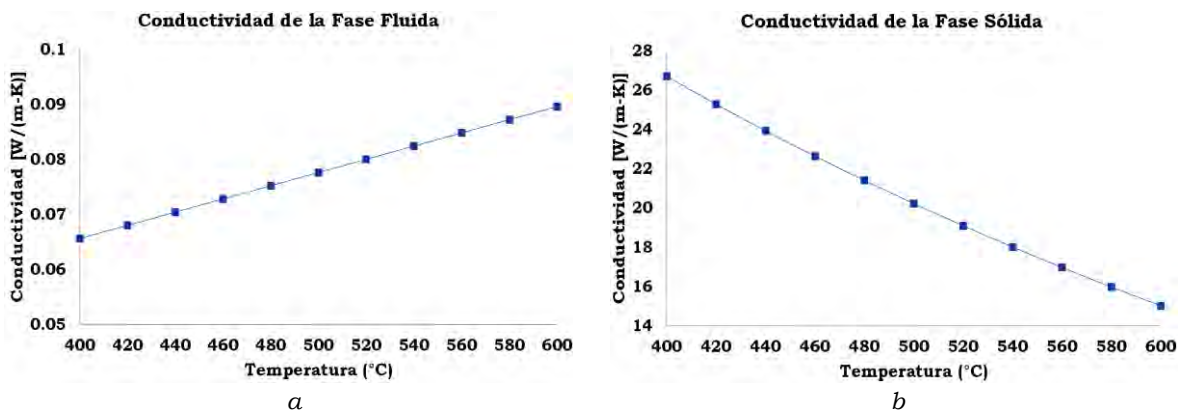


Figura 4.12 a) Conductividad de la fase fluida. b) Conductividad térmica del lecho catalítico.

Para determinar el coeficiente de conductividad efectivo se involucraron ambas fases, mediante la Figura 4.13 se observa cómo se favorece el valor de conductividad efectiva a medida que se aumenta la temperatura. Sin embargo, dentro del intervalo de evaluación catalítica este valor es prácticamente constante.

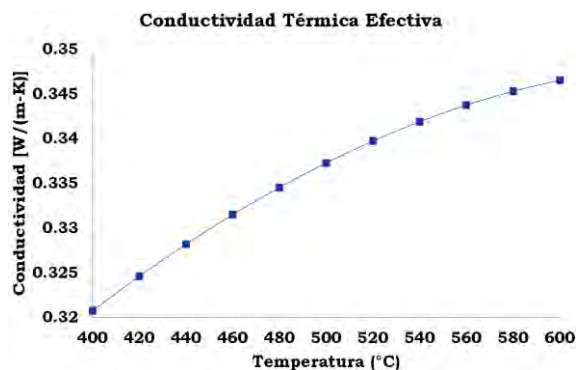


Figura 4.13 Conductividad térmica efectiva.

---

## 4.5 Reactor Tubular de Lecho Empacado (PBTR).

En base al diseño planteado en la sección 3.8 se construyó el reactor tubular. En la Figura 4.14 y 4.15 se puede observar previo a su empacado e instalación en la unidad de reformado. El material utilizado fue acero inoxidable 316.



Figura 4.14 Reactor tubular para ESR.



Figura 4.15 Reactor previo a empaque catalítico.

## 4.6 Simulación Matemática.

Los perfiles de temperatura y conversión fueron obtenidos de acuerdo a las respectivas condiciones de operación. Los valores de la Tabla 4.3, se mantuvieron constantes para la serie de resoluciones matemáticas y evaluaciones catalíticas.

Tabla 4.3 Condiciones de operación en evaluación numérica y experimental.

Condiciones de operación	Valor
Velocidad superficial de alimentación, $G \left[ \frac{Kg}{h \cdot m^2} \right]$	55
Entalpia de Reacción, $\Delta_H \left[ \frac{KJ}{Kmol} \right]$	347 400
Densidad del lecho catalítico, $\rho_B \left[ \frac{Kg}{m^3} \right]$	585
Masa de catalizador, $W \left[ g \right]$	18
Flujo de etanol, $F_A \left[ \frac{Kmol}{s} \right]$	$1.41 \times 10^{-8}$
Presión de operación, $P \left[ bar \right]$	0.77
Gasto volumétrico, $v_0 \left[ \frac{ml}{s} \right]$	1
Fracción molar de reactivo limitante.	0.1076

---

---

Diámetro interno del reactor, $R_i$ [m]	$2.113 \times 10^{-2}$
Longitud del reactor, $L$ [m]	0.12
Numero de incrementos en el eje radial, $m$ .	5
Numero de incrementos en el eje axial, $n$ .	9

---

#### 4.6.1 Análisis de la Velocidad de Reacción Propuesta.

De acuerdo a lo establecido en la parte teórica, existen una serie de modelos cinéticos propuestos para la reformación de etanol, uno de estos se ha reportado en base a las reacciones de adsorción y disociación de etanol sobre los sitios activos del tipo Eley Rideal [18]. De manera paralela se ha planteado una cinética empírica representada por ecuación de ley de potencias [18].

La velocidad de reacción es una representación del comportamiento de la variación de la conversión en función del tiempo y de los fenómenos de transferencia de masa en el granulo catalítico, que a su vez se reflejan en el factor de efectividad intragranular no isotérmico. El factor de efectividad tiene como objetivo ajustar la velocidad de reacción intrínseca que se obtiene de un reactor diferencial a una velocidad de reacción total, para emplearse en un reactor integral.

La velocidad de reacción tipo ley de potencias es un modelo empírico como resultado de la experimentación, que de acuerdo a los autores en un reactor diferencial mostro resultados con 4.5% de desviación absoluta [18].

En contraste el modelo tipo Eley Rideal se basa en un modelo que describe tres mecanismos básicos, (i) Adsorción de etanol en la superficie del catalizado, (ii) Interacción de etanol adsorbido con los sitios activos y (iii) Las etapas de reacción de la superficie entre la especie adsorbida y no adsorbida de la fase gas. Con 6% de desviación absoluta en un reactor diferencial [18].

Por lo anterior, se planteó utilizar un par de expresiones cinéticas y determinar cuál de estas se ajusta a los valores experimentales en la reacción de reformación catalítica en PBTR. Se propusieron tres temperaturas de operación (450, 500 y 550)°C, con un tamaño de paso en el eje radial y axial de igual magnitud para cada solución numérica.

#### 4.6.2 Perfiles de Conversión y Temperatura del Reactor a 450°C.

De acuerdo a que en los modelo de balance de materia y energía planteados en la sección 3.1 existen propiedades dependientes de la temperatura, éstas se determinaron de manera previa con las metodologías planteadas en el capítulo 3, y en la Tabla 4.4 se presentan los resultados.

Tabla 4.4 Propiedades de transporte, termodinámica y de operación a 450°C.

Propiedades función de la temperatura	
Capacidad calorífica de la mezcla alimentada, $C_p$ [ $KJ/(Kg \cdot K)$ ]	2.22
Coeficiente de Difusión Efectiva, $D_e$ [ $m^2/s$ ]	$1.65 \times 10^{-6}$
Conductividad Térmica Efectiva, $K_e$ [ $W/(m \cdot K)$ ]	0.3323
Calor suministrado al Reactor, $Q$ [ $KJ/h$ ]	10185
Factor de Efectividad (Ley de Potencias)	0.20
Factor de Efectividad (Eley Rideal)	0.70

- Predicción de la conversión y perfil de la temperatura utilizando la ecuación de velocidad de reacción tipo Ley de Potencias.

De acuerdo a la Figura 4.16, se puede observar que la conversión de etanol a lo largo del lecho catalítico presenta un comportamiento prácticamente lineal.

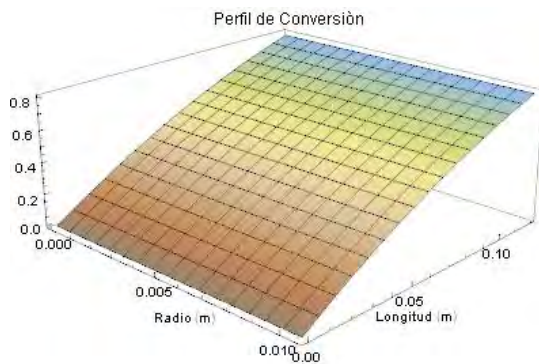


Figura 4.16 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 450°C.

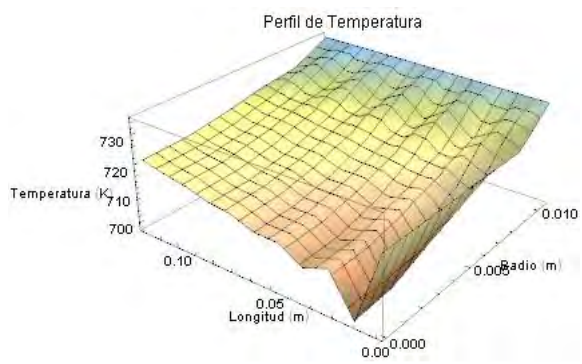


Figura 4.17 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 450°C.

La conversión en centro del reactor como en la sección frontera muestra que no se presentan gradientes radiales elevados. Analizando la Figura 4.17, se define

que la temperatura a lo largo de la pared del reactor se mantiene en un aumento constante, debido a que la condición frontera estableció que el calor suministrado al reactor es ininterrumpido a lo largo del eje axial.

Sin embargo, en el centro del reactor y cercano a la alimentación se presenta un punto frío que predomina. La reacción global de reformación es de carácter endotérmico, por lo que la energía con la que se alimenta es utilizada para iniciar la reacción, produciendo ese descenso de temperatura.

A medida que la reacción continúa, la temperatura se incrementa a lo largo del lecho catalítico en el centro del reactor, por la llegada de la energía proveída del medio de calentamiento.

El objetivo principal en esta sección es esquematizar los mejores resultados de conversión con nuestro caso de estudio, utilizando dos modelos cinéticos para la producción de hidrogeno seleccionados de la literatura [18].

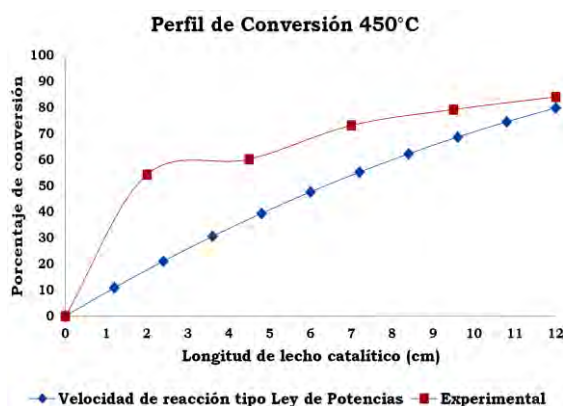


Figura 4.18 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias [18] a 450°C.

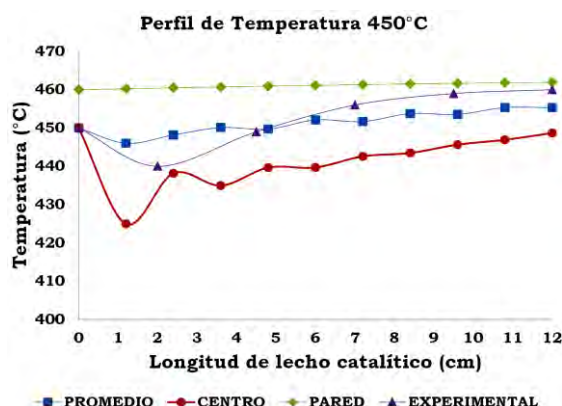


Figura 4.19 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias [18] a 450°C.

De la Figura 4.18 se observa que la conversión promedio a lo largo del lecho catalítico presenta grandes diferencias de los valores experimentales. El primer valor de conversión experimental se determinó de acuerdo al puerto N°1, posicionado a 2 cm del inicio del lecho catalítico.

En esta sección es donde se puede ver la mayor diferencia de los resultados, ya que en la experimentación se obtienen conversiones superiores al 50% en contraste con la velocidad de reacción empírica descrita por la ley de potencias, la cual describe conversiones por debajo del 20% para la misma posición.

---

En la Figura 4.19 se observa que de acuerdo a la expresión de velocidad de reacción tipo ley de potencias, el punto más frío del reactor se encuentra previo a los 2 cm de la longitud en el centro de este.

En contraste en la pared del reactor no se observa algún punto frío. La temperatura promedio es la mejor aproximación que se tiene de los valores experimentales.

La interpretación teórica muestra que el promedio de la temperatura en cada intervalo longitudinal del reactor le corresponden seis puntos radiales: un punto en el centro, 4 puntos intermedios y un punto en la pared. El registro de la temperatura experimental abarca valores que pertenecen a los puntos intermedios. Sin embargo el porcentaje de error de la temperatura en el centro, así como del promedio no es superior al 10%, como se analizará en una sección posterior.

- Perfiles de conversión y temperatura utilizando la ecuación de velocidad de reacción tipo Eley Rideal.

En la Figura 4.20 se observa que utilizando una cinética basada en la disociación y adsorción de etanol sobre los sitios activos muestra un comportamiento exponencial en función de la longitud de lecho catalítico, a diferencia de la tendencia prácticamente lineal utilizando una cinética de ley de potencias.

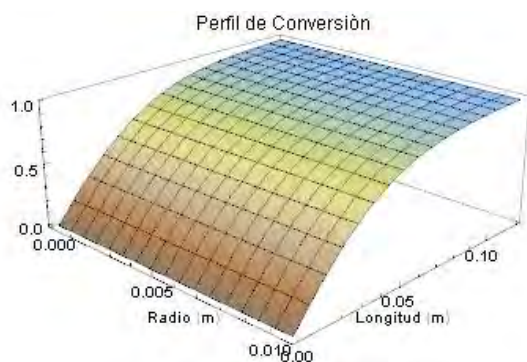


Figura 4.20 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 450°C.

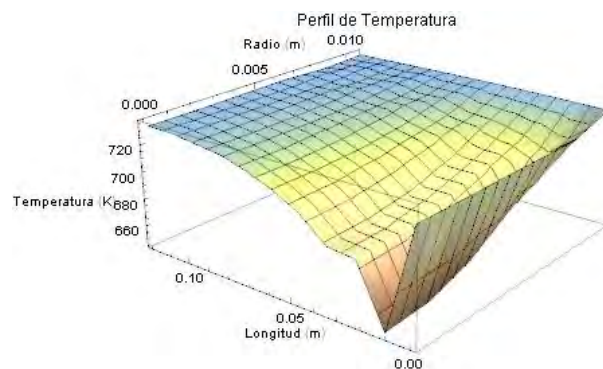


Figura 4.21 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 450°C.



El porcentaje de conversión se incrementa hasta llegar a ser del 99% a la salida del reactor para cada posición radial a diferencia del 80% predicho utilizando la ecuación de ley de potencia.

En la Figura 4.21 se puede observar de la existencia de un punto frío en el centro del reactor semejante al visto la Figura 4.17, sin embargo la predicción con el modelo de Eley Rideal se encontró un valor mínimo de temperatura más pronunciado en comparación con el modelo que incluye la ecuación de ley de potencias de, 372°C y 425°C respectivamente.

La superficie de la Figura 4.21 es de mayor homogeneidad que la superficie que muestra la Figura 4.17, es decir la variación radial de la temperatura es menor cuando se utiliza una cinética de reacción basada en disociación y adsorción de etanol.

El perfil de conversión promedio de la solución numérica observado en la Figura 4.22 presenta una mayor cercanía a los valores experimentales, ya que utilizando una cinética tipo Eley Rideal describe una conversión cercana a 40% en el puerto de análisis N°1.

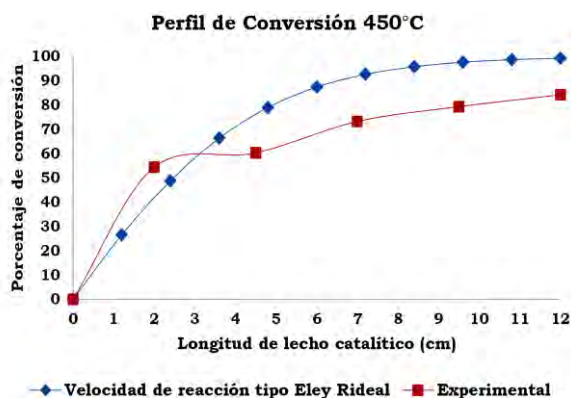


Figura 4.22 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 450°C.

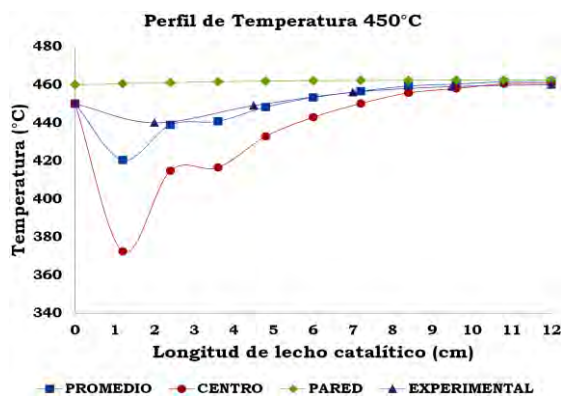


Figura 4.23 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 450°C.

De acuerdo a la Figura 4.22 se observa que en el puerto de análisis N°1, el porcentaje de error absoluto es cercano a 22%, hasta ser 18% a la salida del reactor. Por lo anterior, una de las mejoras realizadas a la resolución numérica fue disminuir el tamaño de paso para ambos ejes ( $\Delta r$ ,  $\Delta z$ ), es decir aumentar el número de incrementos ( $m, n$ ).

En la Figura 4.23 se observa un valor mayor caída de temperatura en el centro del reactor, en comparación con la predicción del modelo de ley de potencias. El perfil de temperatura promedio se ajusta mejor a los valores experimentales de manera análoga a la Figura 4.19. Además con un modelo cinético Eley Rideal que describe disociación y adsorción de etanol en los sitios activos del catalizador, a partir de los 2 cm de lecho catalítico el perfil de temperatura promedio presenta una diferencia de temperatura muy pequeña, hasta ser menor a 1°C a la salida del reactor.

#### 4.6.3 Perfiles de Conversión y Temperatura al aumentar la Temperatura a 500°C.

De manera análoga a la sección anterior se determinaron las propiedades de transporte pero a 500°C. En la Tabla 4.5 se observa cómo se modificaron debido al cambio de temperatura.

*Tabla 4.5 Propiedades de transporte y termodinámica a 500°C.*

Propiedades función de la temperatura	
Capacidad calorífica de la mezcla alimentada, $C_p$ [ $KJ/(kg \cdot K)$ ]	2.36
Coeficiente de Difusión Efectiva, $D_e$ [ $m^2/s$ ]	$1.72 \times 10^{-6}$
Conductividad Térmica Efectiva, $K_e$ [ $W/(m \cdot K)$ ]	0.3372
Calor suministrado al Reactor, $Q$ [ $KJ/h$ ]	10890
Factor de Efectividad (Ley de Potencias)	0.27
Factor de Efectividad (Eley Rideal)	0.75

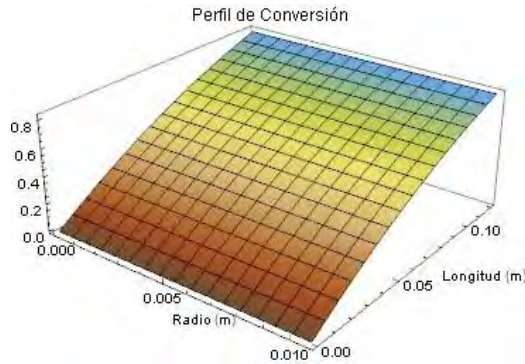
- Predicción de la conversión y perfil de la temperatura utilizando la ecuación de velocidad de reacción tipo Ley de Potencias.

La velocidad de reacción es fundamentalmente sensible a la temperatura, como se ha estudiado de acuerdo a la expresión de Arrhenius [68].

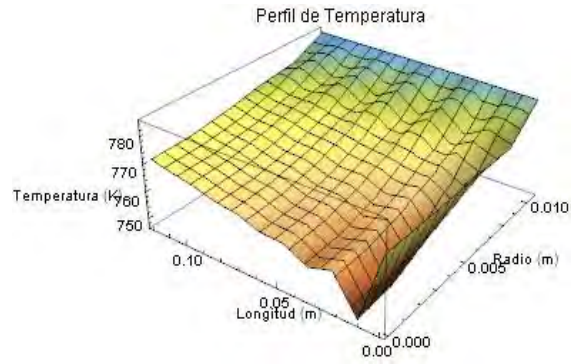


---

De manera semejante a la simulación realizada a 450°C, en la Figura 4.24 se observa que el perfil de conversión tiende a ser lineal, sin presentar gradientes radiales elevados.



*Figura 4.24 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 500°C.*



*Figura 4.25 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 500°C.*

Como resultado de la elevación en la temperatura, aunado a la termodinámica de la reacción para producción de hidrógeno la conversión aumenta. Sin embargo el porcentaje de conversión a la salida del reactor no aumenta de manera considerable, al pasar a una conversión de 79% a 450°C a 82% a 500°C.

En la Figura 4.25 se observa que la caída de la temperatura (punto frio) en el centro del reactor se mantiene, semejante en magnitud a lo observado en la resolución numérica a 450°C con una cinética empírica, Figura 4.17. De acuerdo a la Figura 4.25 se observa que los gradientes radiales de temperatura son considerables y se mantienen a lo largo del reactor.

Como se observó en la Figura 4.18, la diferencia de conversión calculada y experimental a 2 cm de lecho catalítico fueron más allá del doble trabajando a 450°C.

En la Figura 4.26 se puede observar que al aumentar la temperatura a 500°C, la diferencia entre los valores calculados y experimentales aumenta por encima de triple para el primer valor experimental, localizado a 2 cm iniciado el lecho catalítico.

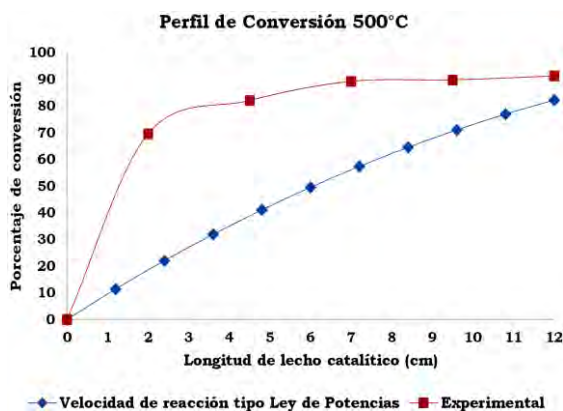


Figura 4.26 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 500°C.

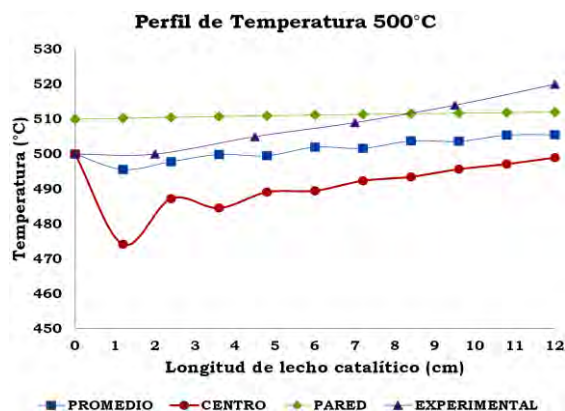


Figura 4.27 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 500°C.

En relación a la predicción de la temperatura la Figura 4.27 muestra un perfil de temperatura con un mínimo en el centro del reactor, por encontrarse en la zona más alejada del medio de calentamiento. De manera análoga al perfil de temperatura calculado visto en la Figura 4.19, la temperatura media del reactor presenta mejor coincidencia con los resultados obtenidos experimentalmente.

- Perfiles de conversión y temperatura utilizando la ecuación de velocidad de reacción tipo Eley Rideal.

A una temperatura de 500°C, y utilizar una ecuación cinética tipo Eley Rideal se produce un perfil de conversión con una tendencia exponencial, Figura 4.28. Alcanzando una conversión cercana al 100% a la salida del reactor, también se observa un aumento de la conversión aproximándose al 90% durante los primeros 6 cm de lecho catalítico, y solo un 9% en la segunda mitad de sección empacada.

En la Figura 4.29 la presencia de un punto frío en el centro del reactor persiste semejante a lo observado a 450°C con ambas cinéticas de reacción.

La caída de temperatura en el centro del reactor utilizando la ecuación cinética tipo Eley Rideal presenta un valor mínimo de temperatura de 420°C, mientras que con una ecuación cinética tipo ley de potencias el valor mínimo de temperatura es de 475°C.

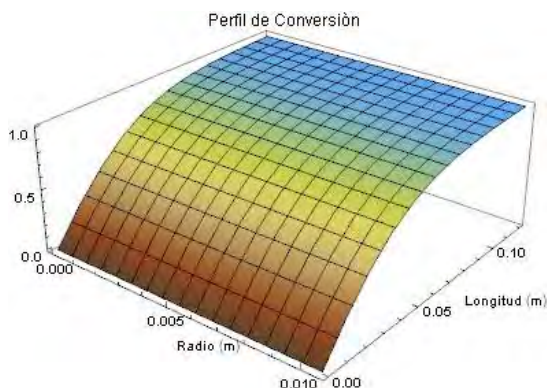


Figura 4.28 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 500°C.

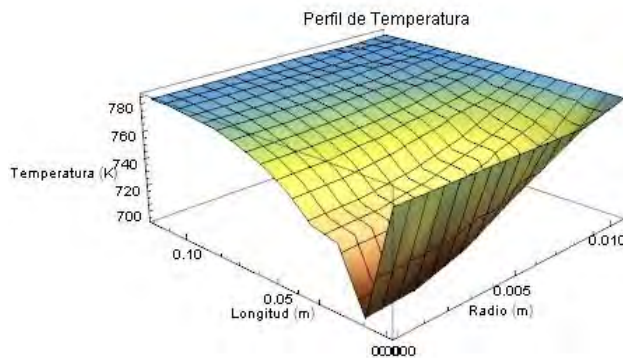


Figura 4.29 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 500°C.

La homogeneidad de la superficie de la Figura 4.29 se mantiene en la segunda mitad del lecho catalítico, donde los gradientes de temperatura son menores en comparación a los que se tienen a la entrada del reactor, debido a la estabilización de la temperatura una vez iniciada la reacción.

A medida que se aumentó la temperatura de evaluación catalítica de 450 a 500°C, Figura 4.30, la diferencia en las conversiones calculadas y experimentales se ve disminuido en comparación con los obtenidos a 450°C aún con la misma cinética de reacción. Ya que la conversión experimental se ve mayormente favorecida en relación a la obtenida por calculo.

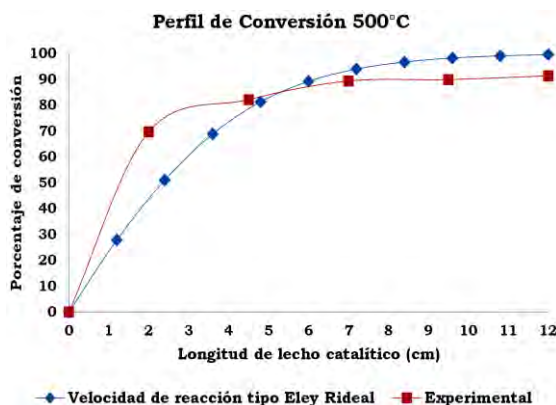


Figura 4.30 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 500°C.

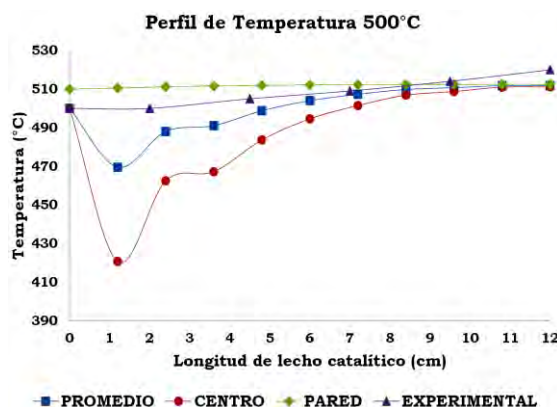


Figura 4.31 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 500°C.

El porcentaje de error absoluto que se presenta en el puerto N°1 (2 cm) es cercano a 36%. A pesar que es aún mayor al 22% obtenido a 450°C para la

misma posición, a medida que se avanza en el lecho empacado el error disminuye. Por ejemplo a la salida del lecho catalítico el porcentaje de error absoluto a 450°C es aproximadamente 18%, mayor al 8% a 500°C.

En la Figura 4.31 se observa que a partir de los 2 cm de lecho catalítico la temperatura promedio calculada y en el centro del reactor muestran un porcentaje de error muy pequeño en comparación a la temperatura experimental, teniendo su mejor coincidentica a 9.5 cm iniciado el lecho catalítico.

#### 4.6.4 Perfiles de Conversión y Temperatura al aumentar la Temperatura a 550°C.

En la Tabla 4.6 se puede observar cómo cambian las propiedades de transporte y termodinámica con el aumento de la temperatura.

*Tabla 4.6 Propiedades de transporte y termodinámica a 550°C.*

Propiedades función de la temperatura	
Capacidad calorífica de la mezcla alimentada, $C_p$ [ $KJ/(Kg \cdot K)$ ]	2.31
Coeficiente de Difusión Efectiva, $D_e$ [ $m^2/s$ ]	$1.78 \times 10^{-6}$
Conductividad Térmica Efectiva, $K_e$ [ $W/(m \cdot K)$ ]	0.3444
Calor suministrado al Reactor, $Q$ [ $KJ/h$ ]	11590
Factor de Efectividad (Ley de Potencias)	0.32
Factor de Efectividad (Eley Rideal)	0.81

- Predicción de la conversión y perfil de la temperatura utilizando la ecuación de velocidad de reacción tipo Ley de Potencias.

Debido al aumento de temperatura de 500 a 550°C el porcentaje de conversión a la salida del lecho catalítico se incrementa de 82% a 84% respectivamente, mediante la Figura 4.32.

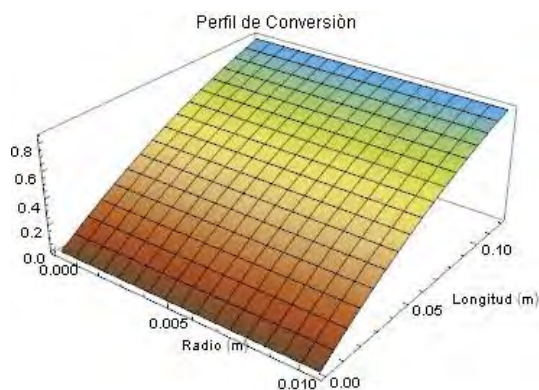


Figura 4.32 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 550°C.

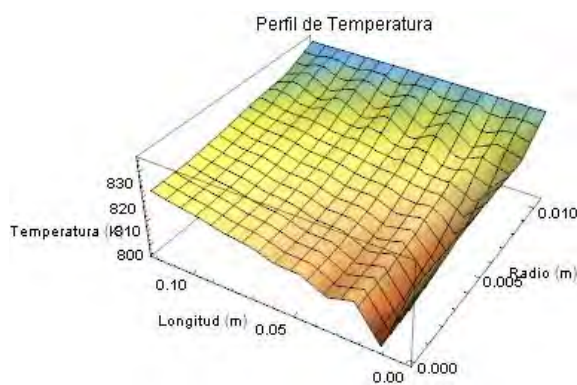


Figura 4.33 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 550°C.

Por otra parte, y de acuerdo a la Figura 4.33 se observa que los gradientes radiales de temperatura persisten como lo fue a 450 y 500°C.

En la Figura 4.34 se observa ver que a medida que aumenta la temperatura a 550°C la diferencia entre los valores de conversión calculados y experimentales para la primera zona de análisis cromatográfico continua ascendiendo, de igual manera que sucedió a 450 y 500°C.

A pesar de que esta diferencia se reduce a lo largo del lecho catalítico se deduce que la ecuación cinética tipo ley de potencias no conduce a resultados satisfactorios a ninguna de las temperaturas.

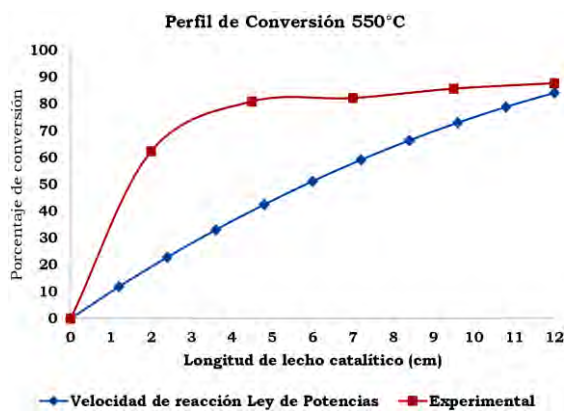


Figura 4.34 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 550°C.

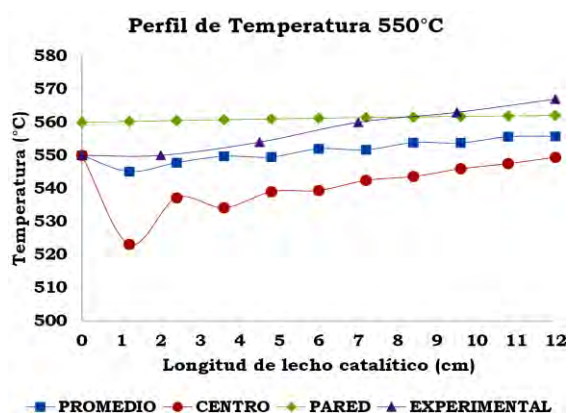


Figura 4.35 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Ley de Potencias<sup>[18]</sup> a 550°C.

Como se puede analizar en la Figura 4.35 el perfil de temperatura menor representa la secciona central del reactor.



- Perfiles de conversión y temperatura utilizando la ecuación de velocidad de reacción tipo Eley Rideal.

En la Figura 4.36 se observa que la conversión aumenta aproximadamente en 91% durante los primeros 6 cm de lecho catalítico, y solo un 8% en la segunda mitad de sección empacada. Ya que la primera sección del reactor se ve favorecida por la alimentación de vapor de agua en exceso, promoviendo la reacción global, generadora de la mayor producción de hidrogeno, (Tabla 2.1).

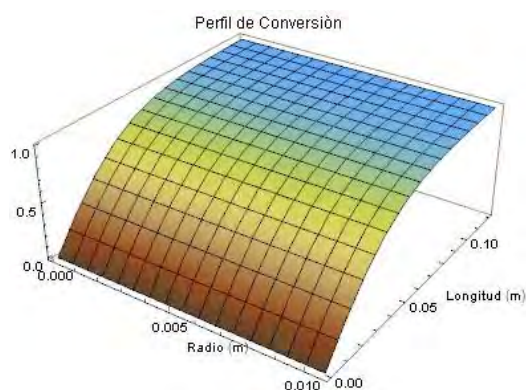


Figura 4.36 Perfil de conversión bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 550°C.

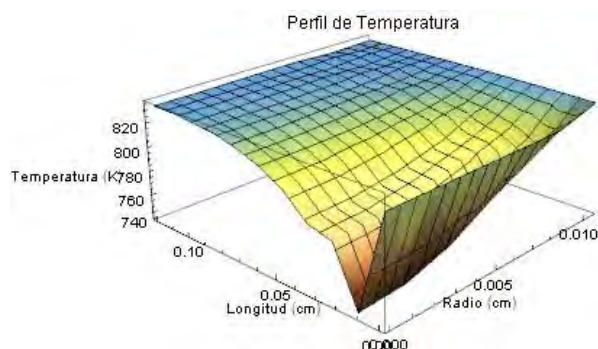


Figura 4.37 Perfil de temperatura bidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 550°C.

La caída de temperatura en el centro del reactor utilizando la ecuación cinética tipo Eley Rideal presenta un valor mínimo de temperatura de 468°C, Figura 4.37, mientras que con una ecuación cinética tipo ley de potencias el valor mínimo de temperatura es de 523°C.

A partir de la Figura 4.38, se observa que a medida que se aumenta la temperatura de evaluación catalítica a 550°C, la diferencia en conversión de los resultados calculados y experimentales disminuye en comparación con las conversiones obtenidas a 450°C aun con la misma cinética de reacción.

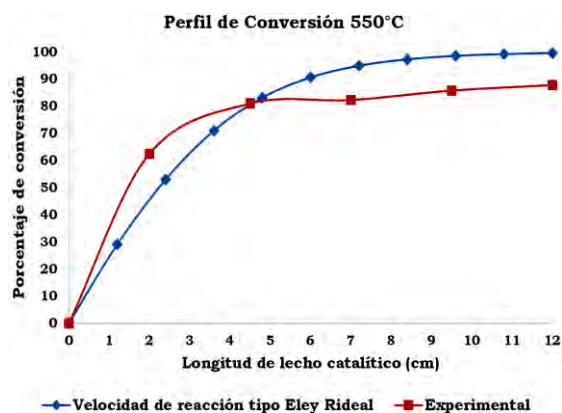


Figura 4.38 Perfil de conversión promedio utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 550°C.

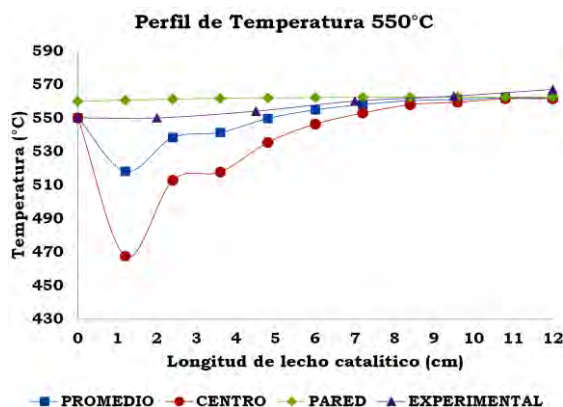


Figura 4.39 Perfil de temperatura unidimensional utilizando velocidad de reacción del tipo Eley Rideal<sup>[18]</sup> a 550°C.

En la Figura 4.39 se observa que a partir de los 2 cm de lecho catalítico la temperatura en el centro y promedio calculada presenta un porcentaje de error muy pequeño en comparación a la temperatura experimental, teniendo su mejor coincidencia a 9.5 cm de lecho catalítico lo cual fue similar a lo analizado a 500°C.

## 4.7 Análisis Preliminar del Tamaño de Paso Radial y Axial.

El análisis sobre los perfiles de conversión y temperatura de acuerdo a la ecuación de velocidad de reacción se llevó a cabo con valores de operación constantes, tales como: densidad del lecho catalítico, flujo y gasto superficial de alimentación y composición inicial, así como las respectivas propiedades de transporte dependientes de la temperatura., mediante el método de diferencias finitas para resolver el par de ecuaciones diferenciales parciales generadas del balance de masa y energía.

La metodología implementada en nuestro caso de estudio y desarrollada por Crank-Nicolson (C-N), define que la estabilidad no se ve alterada por la relación existente por el tamaño de paso radial y axial, es decir al momento de realizar las iteraciones de las ecuaciones algebraicas es posible encontrar solución simultánea de cada nodo interno.

---

Como se ha definido que la estabilidad del método no se pone a prueba. Sin embargo, por otro lado si la exactitud de los resultados numéricos.

Con el fin de obtener porcentajes de error absoluto promedio menores al 15% para el perfil de conversión y temperatura respectivamente se redujo el tamaño de paso en el eje radial y axial.

Se observó en la sección 7.6 que los perfiles de conversión y temperatura presentan comportamientos similares a medida que se aumenta la temperatura de evaluación catalítica y simulación matemática a 450, 500 y 550°C, mostrando mejor coincidencia de los resultados numéricos y experimentales con una ecuación de velocidad de reacción del tipo Eley Rideal, por lo que esta fue seleccionada para realizar modificaciones en el tamaño de paso radial y axial.

#### 4.7.1 Variación Radial de la Conversión a través de la Longitud Axial calculada a 450°C.

Los cálculos de conversión y temperatura observados en la sección 7.6 se obtuvieron de 6 puntos en el eje radial y 10 puntos en el eje axial, es decir un número de incrementos radiales,  $m = 5$  y axiales,  $n = 9$ .

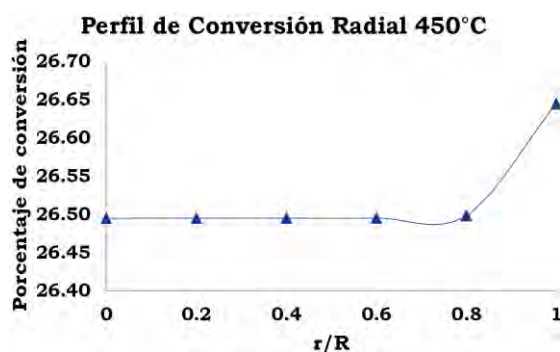


Figura 4.40 Perfil de conversión radial a 1.2 cm del lecho catalítico a 450°C.

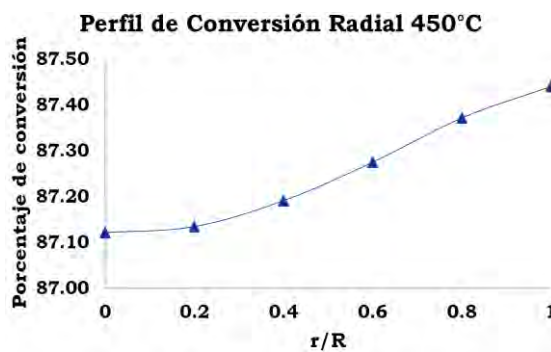


Figura 4.41 Perfil de conversión radial a 6 cm del lecho catalítico a 450°C.

En la Figura 4.40, se muestra que en el primer incremento axial del lecho catalítico de 1.2 cm, la conversión alcanza el 26%. A lo largo del eje radial la conversión en esta posición no presenta cambios significativos sino hasta llegar



---

cerca de la pared del reactor con un gradiente radial muy bajo, solo 0.13% de la conversión.

Una vez que se alcanzan los 6 cm de lecho catalítico, se observa en la Figura 4.41 que la conversión aumenta por la temperatura alcanzada en la pared del reactor, con un gradiente de 0.32% de la conversión.

A medida que se incrementa la longitud del reactor y se llega a la salida de éste, la diferencia de conversión radial disminuye significativamente, debido a que éste varía solo en centésimas del porcentaje de conversión, 0.01 como se puede observar en la Figura 4.42.

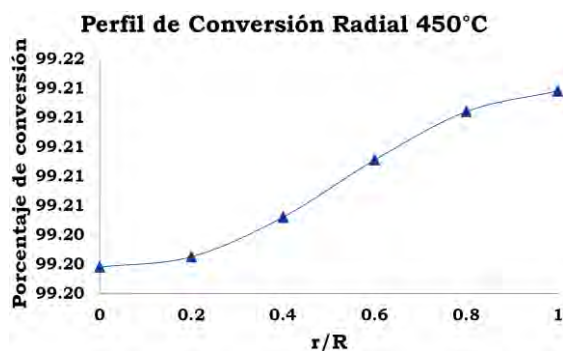


Figura 4.42 Perfil de conversión radial a la salida del lecho catalítico, 12 cm a 450°C.

---

#### 4.7.2 Variación Radial de la Temperatura a través de la Longitud Axial calculada a 450°C.

De manera análoga a la conversión se analizaron tres zonas a lo largo del reactor para observar el comportamiento radial de la temperatura.

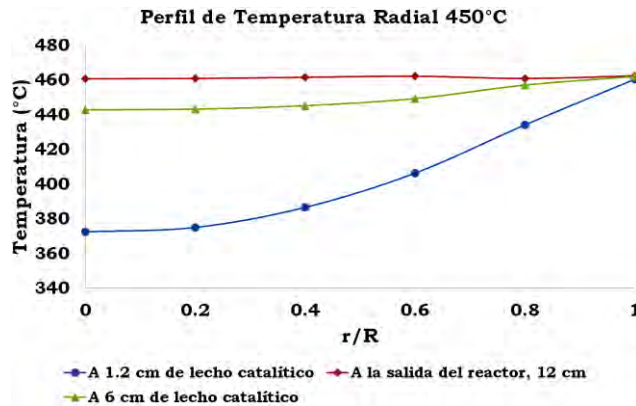


Figura 4.43 Perfil de temperatura radial a 450°C.

Para cualquier posición axial del reactor se generaron gradientes radiales de temperatura, donde el mayor valor de éste se encuentra prácticamente a la entrada del reactor. En el primer incremento axial localizado a 1.2 cm, el gradiente de temperatura fue de 88°C y a medida que se incrementa la longitud del eje axial, este gradiente decrece, siendo 19°C y 1.7°C para 6 y 12 cm de lecho catalítico respectivamente.

#### 4.7.3 Disminución en el Tamaño de Paso Radial.

En esta sección se presenta una modificación realizada en el mallado, incrementando el número de nodos internos, con el objetivo de analizar cómo se modificaban los gradientes radiales, y compararlos de acuerdo a los obtenidos en la sección 4.7.1 y 4.7.2.

Como primer propuestas se elevó el número de incrementos radiales y axiales  $m = 11$ ,  $n = 19$ .

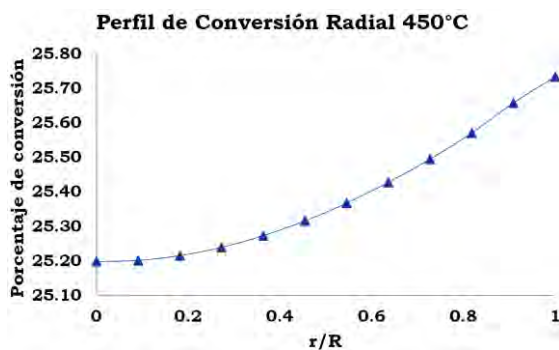


Figura 4.44 Perfil de conversión radial a 1.2 cm del lecho catalítico con 12 puntos a 450°C.

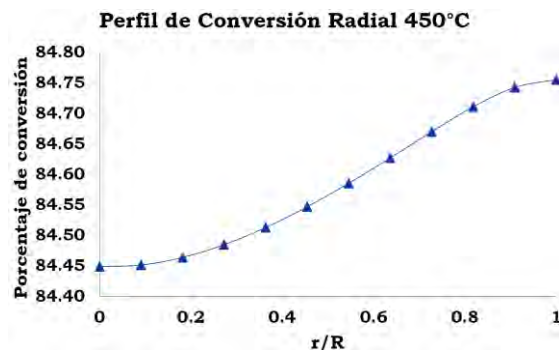


Figura 4.45 Perfil de conversión radial a 6 cm del lecho catalítico con 12 puntos a 450°C.

En este nuevo cálculo se obtuvo la Figura 4.44 donde se observa que a 1.2 cm de longitud del lecho catalítico la conversión en el centro del reactor es de 25.2%, la cual es menor a la conversión de 26.5% con 6 puntos radiales y 10 axiales. Cuando se ha alcanzado la pared del reactor la diferencia de conversión radial es del 0.5, la cual es mayor a la diferencia de conversión de 0.13 registrado con  $m = 5$ ,  $n = 9$ .

A la mitad del lecho catalítico correspondiente a 6 cm, Figura 4.45 se observa que la conversión a lo largo de la posición radial disminuye en un intervalo del 3% en comparación de lo obtenido en el cálculo para cuando  $m = 5$  y  $n = 9$ , pero la diferencia radial se mantiene constante en 0.32% de la conversión.

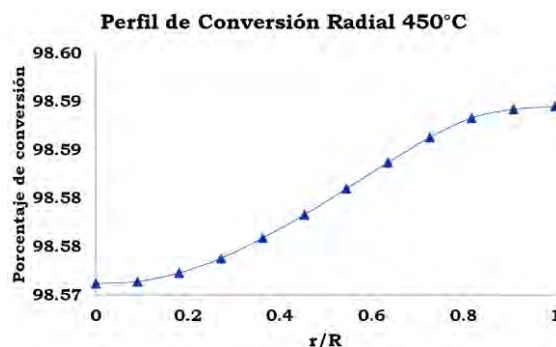


Figura 4.46 Perfil de conversión radial a la salida del lecho catalítico con 12 puntos a 450°C.

A la salida del lecho catalítico correspondiente a 12 cm, Figura 4.46, se puede ver que la conversión a lo largo de la posición radial disminuye en un intervalo cercano a 1% en comparación de la conversión obtenida en el cálculo cuando  $m =$

---

5 y  $n = 9$ , y se observa una diferencia de conversión radial en centésimas del porcentaje de conversión, 0.02.

Por su parte, en la Figura 4.47 se observa que los gradientes radiales de temperatura se mantienen para las tres posiciones axiales, similares a lo observado en las Figura 4.43. Cuando la longitud del lecho catalítico es 1.2 cm, la diferencia de temperatura es de 65.8°C, la cual es menor a la diferencia de temperatura de 88°C que se obtuvo con un número menor de puntos radiales. La diferencia de temperatura radial a medida que se avanza en el eje axial disminuye, siendo 21.3 y 2.2 °C para 6 y 12 cm de lecho catalítico respectivamente.

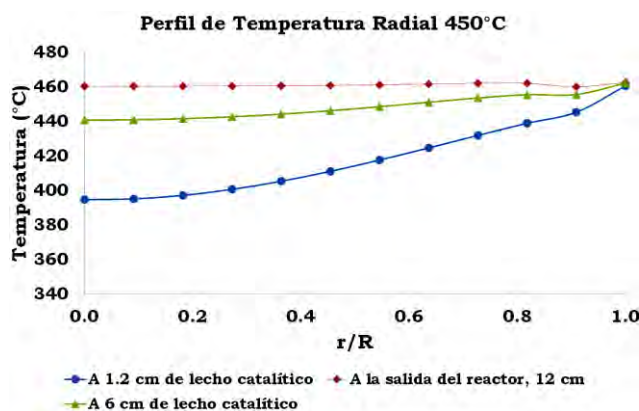


Figura 4.47 Perfil de temperatura radial con 12 puntos a 450°C.

Se observó una modificación en la diferencia de la temperatura radial cuando la longitud del lecho catalítico es 1.2 cm al pasar de 88°C a 65.8°C, por lo que se incrementó a  $m = 17$  y  $n = 29$ , (18 y 30 puntos radiales y axiales respectivamente).

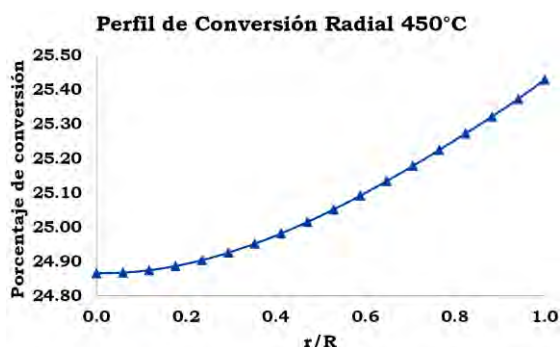


Figura 4.48 Perfil de conversión radial a 1.2 cm del lecho catalítico con 18 puntos a 450°C.

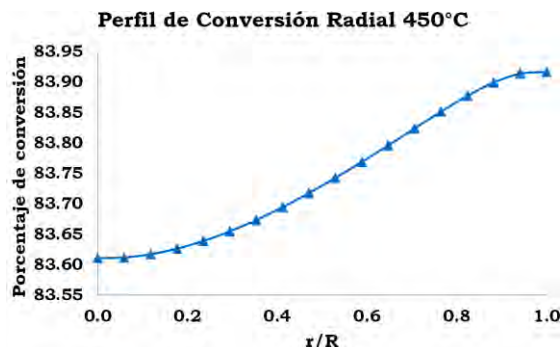


Figura 4.49 Perfil de conversión radial a 6 cm del lecho catalítico con 18 puntos a 450°C.

En la Figura 4.48 se puede observar que a 1.2 cm de longitud del lecho catalítico la conversión en el centro del reactor se encuentra cercana a 24.9%, la cual es menor de 25.2% que se obtuvo con 12 puntos radiales y 20 axiales, los cuales son valores muy cercanos. La diferencia de conversión radial fue de 0.56, el cual es un valor ligeramente mayor a 0.5 observado para cuando  $m = 11$  y  $n = 19$ ,

A los 6 cm de lecho catalítico, la conversión a lo largo de la posición radial disminuye en un intervalo del 1-2% de la conversión, Figura 4.49, en comparación de lo obtenido por  $m = 11$  y  $n = 19$ , la diferencia de conversión se mantiene prácticamente constante en 0.31 a pesar del aumento en el número de puntos.

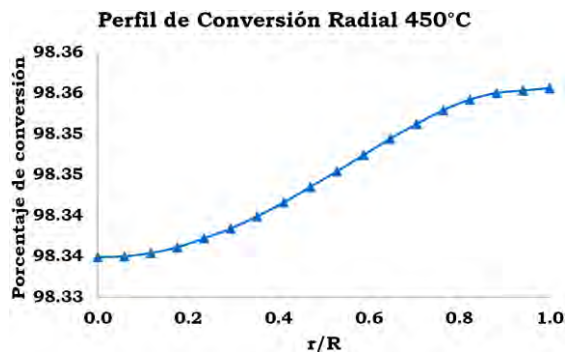


Figura 4.50 Perfil de conversión radial a la salida del lecho catalítico con 18 puntos a 450°C.

A la salida del lecho catalítico (12cm), se observa en la Figura 4.50 que el perfil de conversión a lo largo de la posición radial disminuye no más de 1% en comparación con el valor obtenido cuando  $m = 11$  y  $n = 19$ , con una diferencia de conversión radial de 0.03.

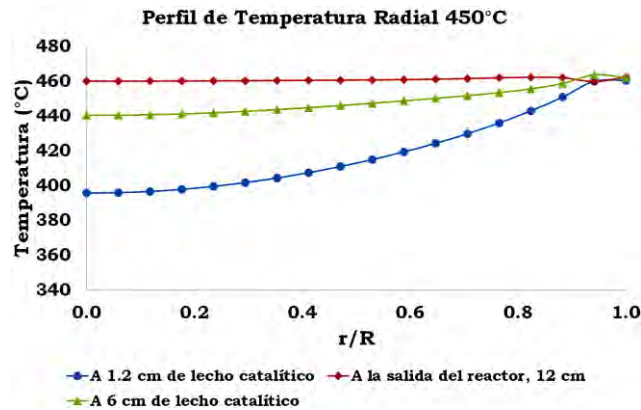


Figura 4.51 Perfil de temperatura radial con 18 puntos a 450°C.

En la Figura 4.51 se observa que la diferencia de temperatura radial de temperatura a 1.2 cm de lecho catalítico es de 64.8°C, el cual es menor a 65.8°C observado para cuando  $m = 11$  y  $n = 19$ . Para la mitad de la longitud del lecho catalítico y a la salida de éste se observa una diferencia de la temperatura de 21.7 y 2.4°C respectivamente. Estas diferencias pueden ser consideradas constantes al ser calculados a partir de 18 puntos radiales y 30 axiales en comparación a los previamente determinados (12 y 20, puntos radiales y axiales respectivamente).

#### 4.7.4 Disminución en el Tamaño de Paso Axial.

Como se observó en la sección anterior, el análisis del reactor se enfocó en las diferencias radiales de conversión y de temperatura en tres secciones del reactor. Sin embargo un aspecto importante a explorar para el análisis para cuando se efectúa una disminución del tamaño de paso en el eje axial.

A medida que disminuye el tamaño de paso en el eje radial y axial respectivamente, el perfil de conversión disminuye como se observa en la Figura 4.52. Sin embargo, la diferencia entre las dos propuestas realizadas en la sección 4.7.3 no genera variaciones significativas en la conversión de manera axial.

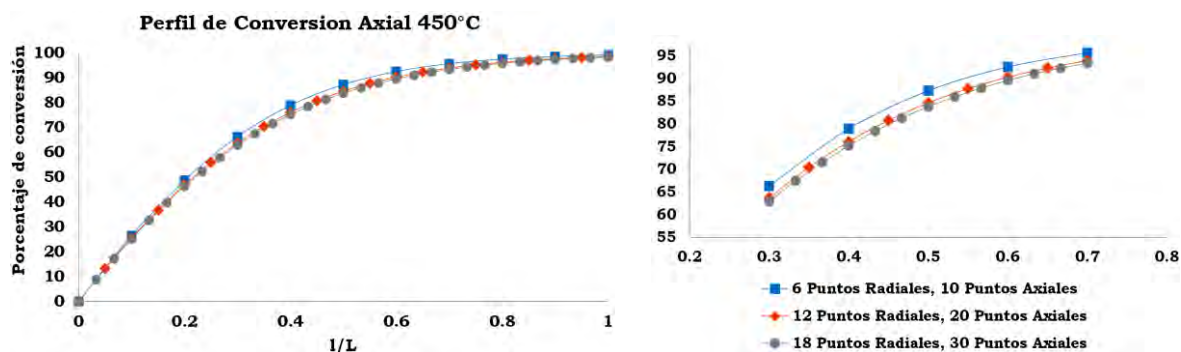


Figura 4.52 Perfil de conversión promedio axial a 450°C.

De acuerdo a la Figura 4.52 se observa que a partir de un avance del 30% en la longitud del lecho catalítico, se presenta la mayor diferencia de los resultados numéricos, extendiéndose hasta un 70% de la longitud empacada. Donde el punto de mayor diferencia se encuentra cuando  $l/L = 0.5$ , es decir 6 cm de la longitud de empaque. Con una diferencia de 2.67% de la conversión, al modificar de 10 a 20 puntos axiales y 0.83% al aumentar de 20 a 30 puntos axiales.

De manera análoga en el caso de la temperatura se puede observar en la Figura 4.53, que la disminución gradual del tamaño de paso axial mejora los resultados de temperatura en ciertas secciones del reactor. La sección favorecida por esta mejora se encuentra localizada al inicio del lecho empacado, abarcando hasta un 30% en el avance axial.

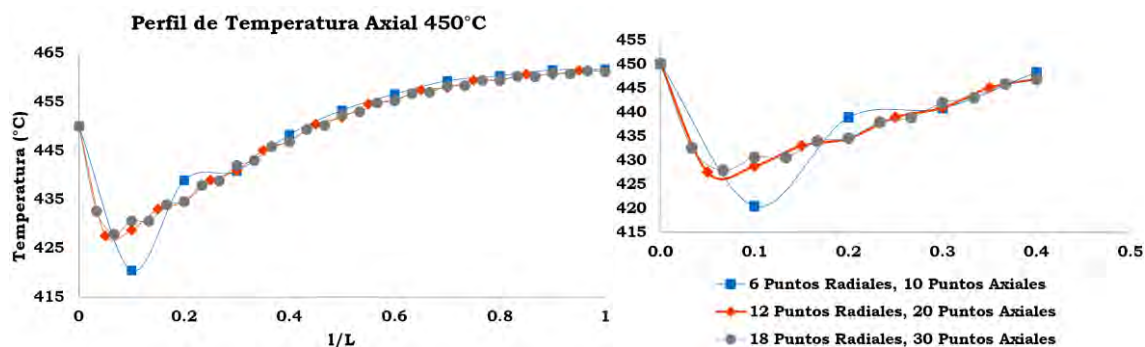


Figura 4.53 Perfil de temperatura promedio axial a 450°C.

La mayor diferencia de los resultados se encuentra en  $l/L = 0.1$ , es decir 1.2 cm de la longitud de empaque. Con una diferencia de 8.3°C al modificar de 10 a 20 puntos axiales y 1.9°C al aumentar de 20 a 30 puntos axiales.



---

## Capítulo 5 Validación del Modelo Propuesto.

### Resumen

*Esta sección se presenta a detalle los resultados experimentales, perfiles de conversión y temperatura obtenidos a tres diferentes temperaturas de evaluación catalítica (450, 500 y 550)°C. Se analizan los perfiles de selectividad experimentales en cada sección del reactor y se muestra el porcentaje de error de los valores numéricos calculados.*

### 5.1 Perfiles de Temperatura y Conversión Experimental.

Con el fin de realizar la validación del modelo planteado y la implementación de la solución numérica, los resultados numéricos obtenidos se compararon con los valores obtenidos de manera experimental, obteniendo el porcentaje de error absoluto en cada sección del reactor.

A continuación se presentan la interpretación y discusión de los perfiles experimentales de conversión y temperatura.

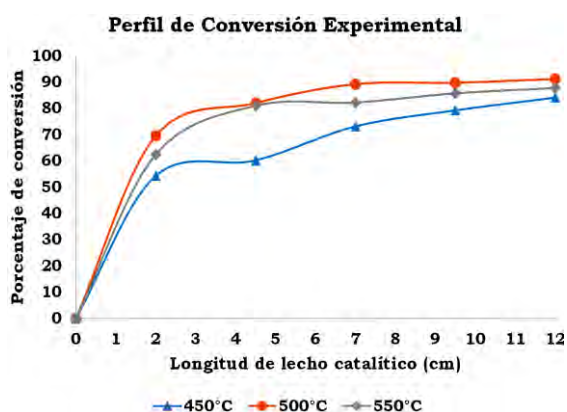


Figura 5.1 Perfil de conversión experimental en el reactor.

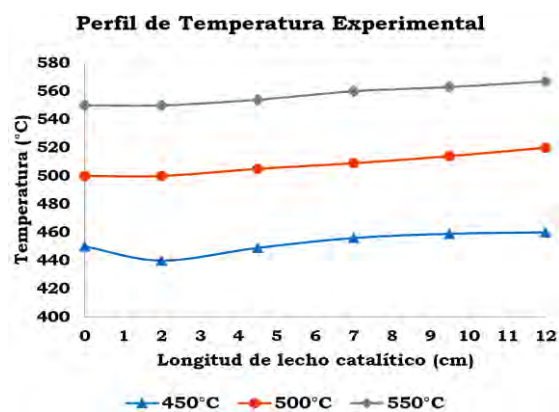


Figura 5.2 Perfil de temperatura experimental en el reactor.

Se realizaron evaluaciones catalíticas experimentales a 450, 500 y 550°C. De acuerdo a la Figura 5.1 se observa que a medida que se eleva la temperatura la conversión de etanol aumenta, de la misma manera que ha sido reportado con amplitud en la literatura [15,19,79]. Sin embargo, de manera experimental al trabajar a 550°C el perfil de conversión presenta una aproximación similar al obtenido a 500°C. Es posible que debido a que la operación se realizó a elevadas



---

temperatura y la diferencia de tiempo por cada evaluación catalítica experimental se generaron aspectos de desactivación catalítica por sinterización de los metales presentes en el catalizador, como ha sido reportado en la literatura. Reflejándose en la inactividad de sitios activos y descenso en la velocidad de reacción [80].

El perfil de temperatura experimental a 450 °C de la Figura 5.2 muestra un punto frío en el puerto de muestreo N° 1, similar al determinado por la respectiva solución numérica en el centro y promedio a través de la longitud del reactor. A medida que se eleva la temperatura de evaluación catalítica, no se identifica algún punto del lecho empacado donde se desfavorezca por la disminución de temperatura.

### 5.1.1 Selectividad Experimental.

Como se ha mencionado experimentalmente se realizó el análisis cromatográfico en cada puerto de muestreo, con el fin de determinar la concentración de cada especie derivada de la reacción de reformación presente en la mezcla gaseosa. Se analizó H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en un cromatógrafo de gases utilizando un detector de conductividad térmica (TCD), mientras que etanol, acetaldehído y etileno se analizaron en un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de flama (FID).

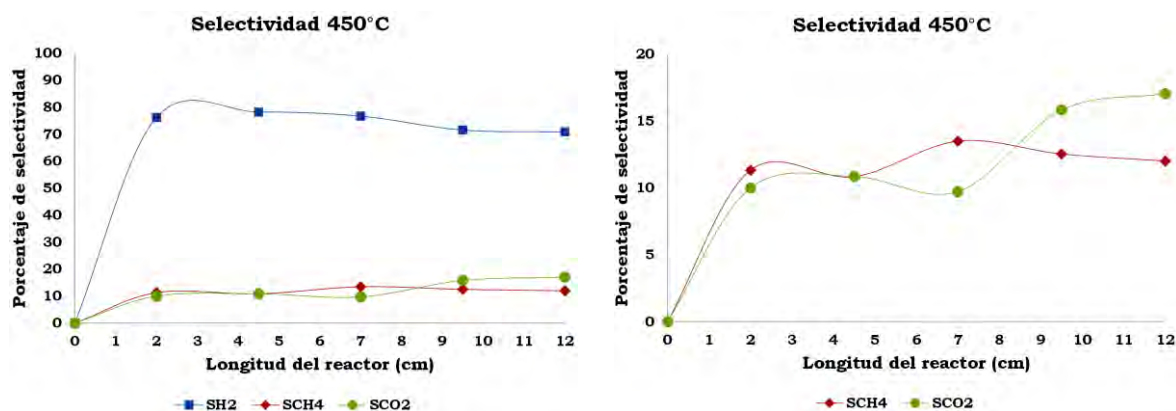


Figura 5.3 Selectividad de Hidrogeno y subproductos a 450°C.

Durante el análisis cromatográfico no se observó la presencia de CO a ninguna temperatura de evaluación experimental, de manera similar la existencia de

---

productos intermedios e indeseables (acetaldehído y etileno) en la reacción no fueron detectados usando el detector FID.

Como se muestra en la Figura 5.3, la selectividad a hidrógeno presenta un valor máximo en el porcentaje de selectividad cercano a la entrada del reactor, a medida que se avanza en el lecho catalítico ésta no se favorece a 450°C.

Inclusive la formación de subproductos tal como CO<sub>2</sub> aumenta a medida que se acerca a la salida del reactor. La selectividad de metano decrece posterior a su mayor producción en el puerto de muestreo N°3, misma posición para la menor selectividad de CO<sub>2</sub> en todo PBTR.

Al aumentar la temperatura a 500°C, la selectividad a hidrógeno se favorece, presentando un valor máximo similar a lo observada a 450°C. Sin embargo, la selectividad aumenta a través del lecho catalítico, para después permanecer casi constante. La formación de subproductos disminuye al no rebasar el 11% como se observa en la Figura 5.4.

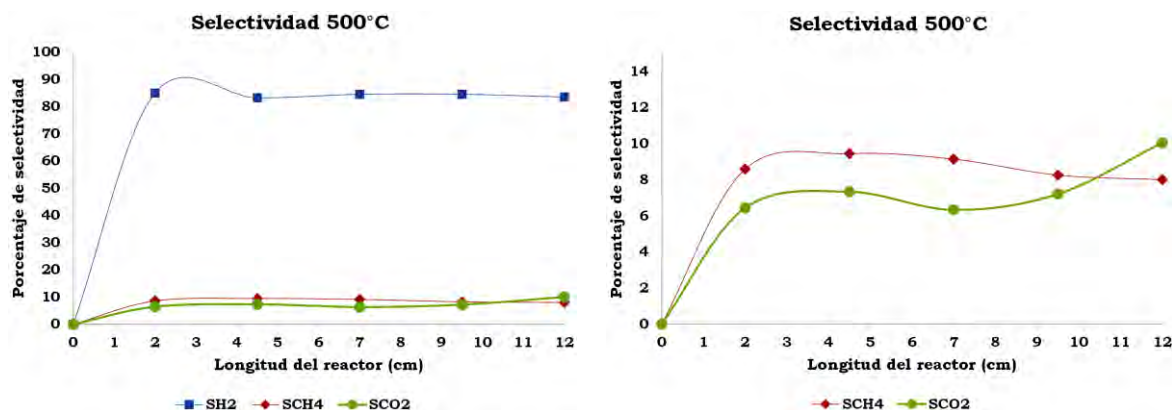


Figura 5.4 Selectividad de Hidrogeno y subproductos a 500°C.

De acuerdo a la Figura 5.5, a 550°C la selectividad a hidrógeno presenta un máximo valor a 2 cm iniciado el lecho catalítico, para posteriormente caer el valor de selectividad en el puerto de muestreo N°2 y elevarse a través de la longitud de empaque.

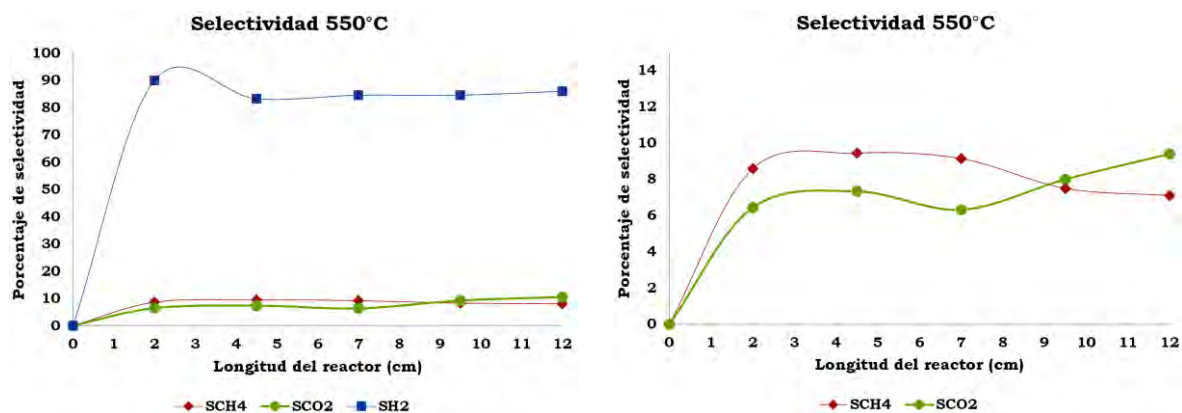


Figura 5.5 Selectividad de Hidrogeno y subproductos a 550°C.

Se observa que la selectividad de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  es similar a lo obtenido a 500°C. La modificación más notable se genera a partir de los 9 cm de lecho empacado, donde la producción de  $\text{CO}_2$  se incrementa debido a la reacción de oxidación de CO a través de la reacción (WGSR) y la reducción de  $\text{CH}_4$  por la baja producción de CO en la descomposición de acetaldehído durante el procedimiento de deshidrogenación.

---

## 5.2 Porcentaje de Error a través de la Solución Numérica.

A continuación se presenta el porcentaje de error del perfil de conversión y temperatura para las tres temperaturas de evaluación catalítica.

### 5.2.1 Porcentaje de Error a 450°C.

Como se observa en la Figura 5.6 el perfil de conversión promedio calculado presenta un comportamiento exponencial similar al obtenido de manera experimental. A pesar de utilizar una cinética de reacción tipo Eley Rideal que ha demostrado representar bien la cinética de esta reacción de reformación con vapor de agua [18], se observó que se produce una curva calculada de conversión con un error considerable. De acuerdo a lo observado se deduce que el porcentaje de error absoluto de mayor magnitud se encuentra en el primer puerto de muestreo, con un valor cercano a 27%.

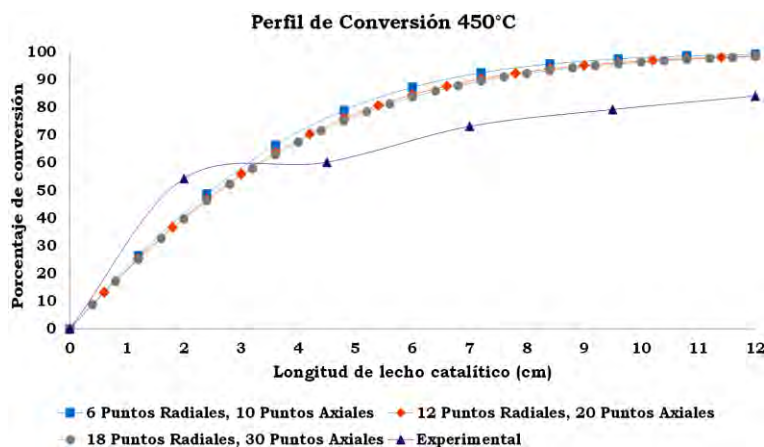


Figura 5.6 Perfil de conversión promedio calculado y experimental a 450°C.

En el caso de la temperatura se determinó el error debido a la temperatura promedio y en el centro del reactor con respecto a la experimental, como se puede ver en la Figura 5.7 y 5.8 respectivamente.

En la Tabla 5.1 se muestra el porcentaje de error absoluto para cada sección del lecho catalítico, comparando los resultados calculados obtenidos de  $m = 17$  y  $n = 29$ , (1080 ecuaciones algebraicas).

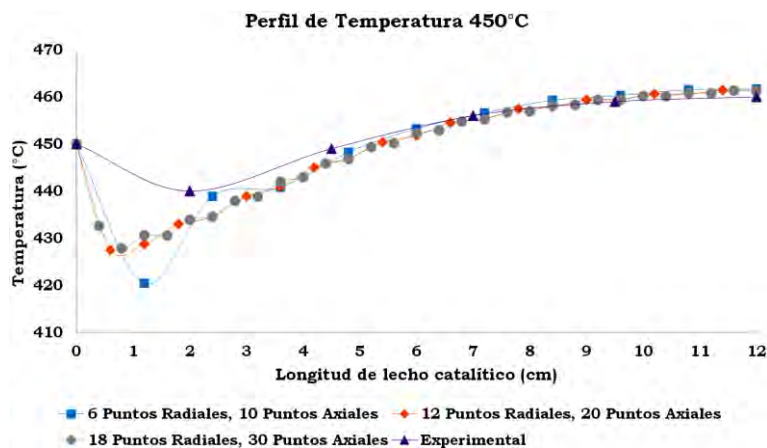


Figura 5.7 Perfil de temperatura promedio calculado y experimental a 450°C.

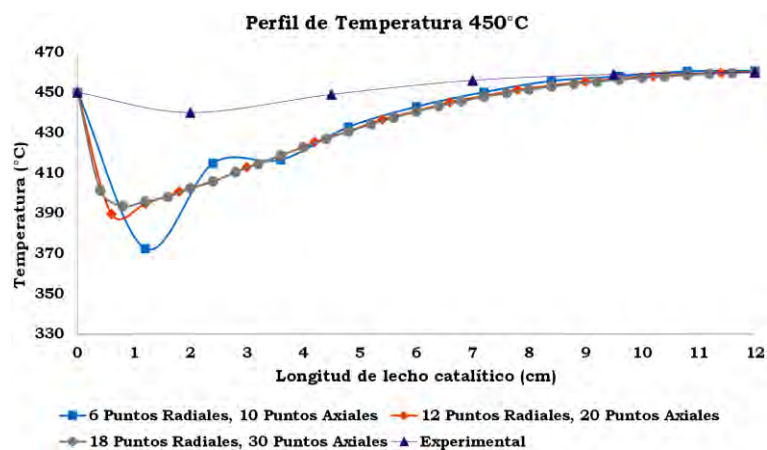


Figura 5.8 Perfil de temperatura en el centro del reactor calculado y experimental a 450°C.

Tabla 5.1 Porcentaje de error a 450°C.

Puerto	L (cm)	Conversión	% de error absoluto	
			Temperatura	
			Promedio	Centro
-	0.0	0	0	0
1	2.0	26.82	1.38	8.53
2	4.5	18.85	0.70	4.93
3	7.0	20.92	0.18	1.80
4	9.5	20.87	0.08	0.57
5	12.0	16.90	0.26	0.02
% de error absoluto promedio		17.33	0.43	2.64

### 5.2.2 Porcentaje de Error a 500°C.

En la Figura 5.9 se puede observar que el porcentaje de error absoluto disminuye a medida que se eleva la temperatura del reactor, en comparación al comportamiento observado a la temperatura de 450°C.

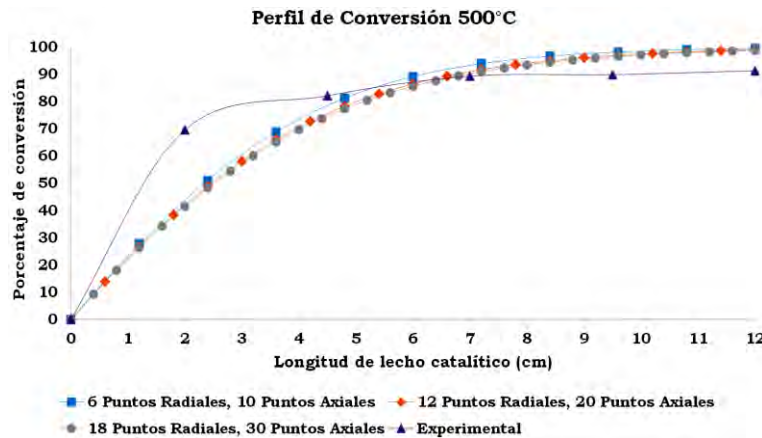


Figura 5.9 Perfil de conversión promedio calculado y experimental a 500°C.

En contraste del comportamiento observado para la conversión, el porcentaje de error absoluto promedio de la temperatura del reactor para ambos perfiles (temperatura promedio y temperatura en el centro del reactor) representados en las Figuras 5.10 y 5.11, aumenta con respecto al comportamiento observado a 450°C.

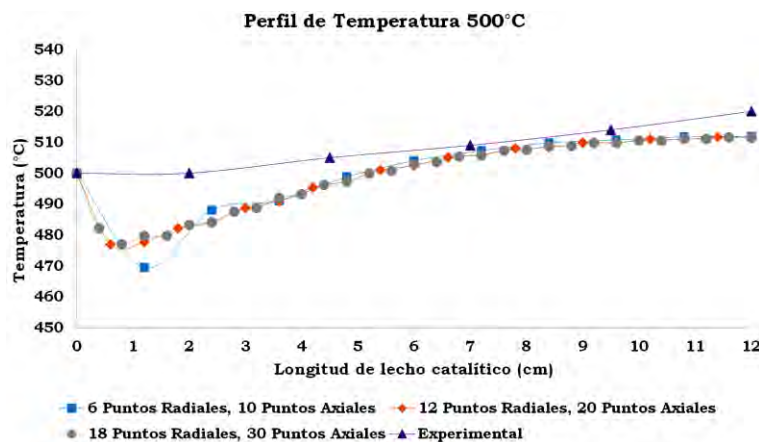


Figura 5.10 Perfil de temperatura promedio calculado y experimental a 500°C.

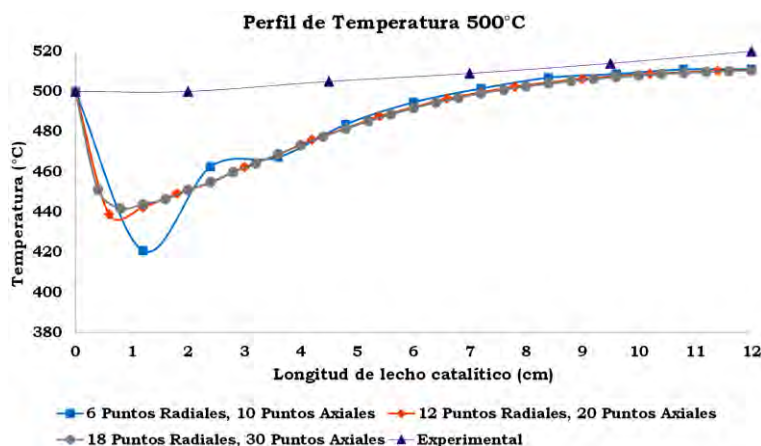


Figura 5.11 Perfil de temperatura en el centro del reactor calculado y experimental a 500°C.

El porcentaje de error absoluto para cada sección del lecho catalítico se observa en la Tabla 5.2 para cuando la temperatura de alimentación es 500°C. Se muestra el porcentaje de error absoluto para cada sección del lecho catalítico, comparado con los resultados calculados obtenidos de  $m = 17$  y  $n = 29$ .

Tabla 5.2 Porcentaje de error a 500°C.

Puerto	L (cm)	Conversión	% de error absoluto	
			Temperatura	
			Promedio	Centro
-	0.0	0	0	0
1	2.0	40.37	3.35	9.81
2	4.5	10.18	1.74	5.44
3	7.0	1.90	0.63	1.96
4	9.5	7.52	0.82	1.32
5	12.0	8.16	1.65	1.83
% de error absoluto promedio		11.35	1.37	3.39



### 5.2.3 Porcentaje de Error a 550°C.

El porcentaje de error absoluto promedio de la conversión, Figura 5.12 aumenta ligeramente debido a la temperatura de reacción, en comparación al error observado en el cálculo a 500°C.

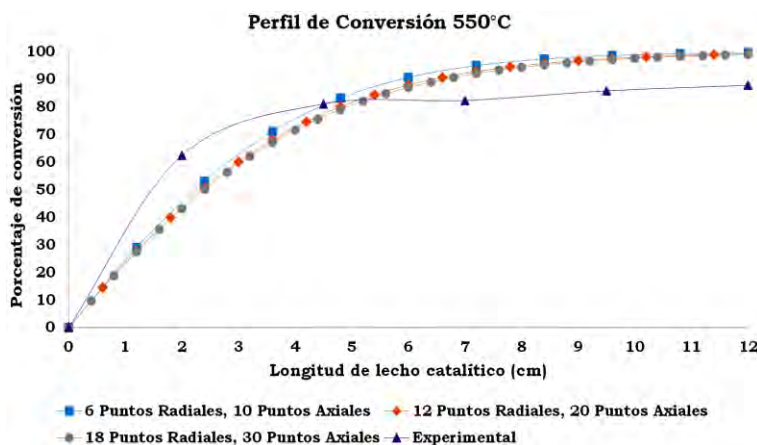


Figura 5.12 Perfil de conversión promedio calculado y experimental a 550°C.

El porcentaje de error absoluto para ambos perfiles de temperatura (temperatura promedio y temperatura en el centro del reactor) de las Figuras 5.13 y 5.14, se mantienen sin cambios significativos respecto a lo observado a 500°C.

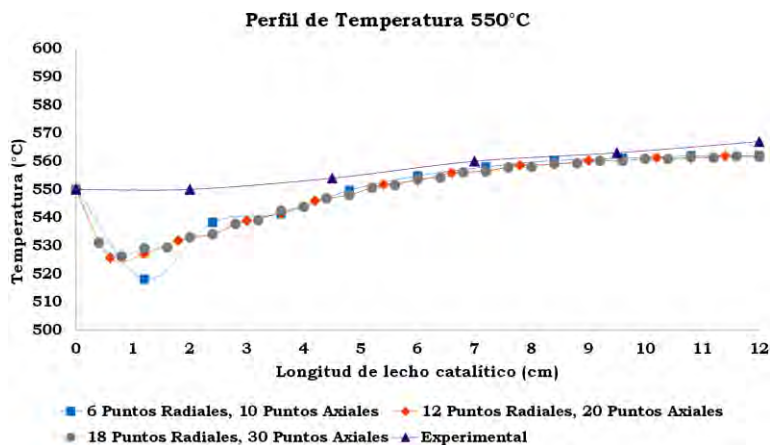


Figura 5.13 Perfil de temperatura promedio calculado y experimental a 550°C.



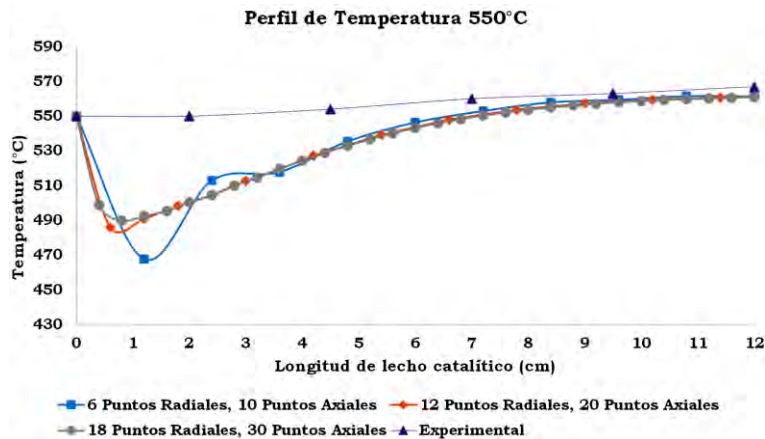


Figura 5.14 Perfil de temperatura en el centro del reactor calculado y experimental a 550°C.

El porcentaje de error absoluto para cada sección del lecho catalítico se observa en la Tabla 5.3, el cual es comparado con los resultados calculados para cuando  $m = 17$  y  $n = 29$ .

Tabla 5.3 Porcentaje de error a 550°C.

Puerto	L (cm)	Conversión	% de error absoluto	
			Temperatura	
			Promedio	Centro
-	0.0	0	0	0
1	2.0	31.02	3.09	9.01
2	4.5	6.73	1.30	4.55
3	7.0	11.91	0.64	1.73
4	9.5	13.23	0.51	0.89
5	12.0	12.72	0.96	1.08
% de error absoluto promedio		12.60	1.08	2.88

---

## Capítulo 6 Conclusiones.

### *Resumen*

*Este capítulo se presenta un breve resumen del trabajo de tesis, las conclusiones principales, y trabajo futuro que se puede realizar con base a los resultados obtenidos.*

### 6.1 Resumen del Trabajo de Tesis.

En este trabajo se hace mención de la importancia de estudiar la obtención de los combustibles alternativos, como el hidrógeno, con el fin de disminuir la demanda de combustibles fósiles.

Se analizaron a detalle las diferentes formas de síntesis de hidrógeno gaseoso. Este trabajo se enfocó en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua (ESR), con el objetivo de implementar este producto en dispositivos de conversión a base hidrógeno para la producción de energía eléctrica utilizando celdas de combustible.

Para llevar a cabo la reacción se sintetizó un catalizador bimetalico de Ni y Co preparado por coprecipitación con una hidrotalcita promovida con  $WO_x$ . Se prepararon gránulos cilíndricos de tamaño comercial y se sometieron a evaluación catalítica en un reactor tubular empacado (PBTR)

Para el diseño del reactor se planteó un modelo bidimensional de balance de materia y energía, para determinar el comportamiento de los perfiles de conversión y temperatura a lo largo del lecho catalítico. La solución numérica se realizó mediante el uso del procedimiento de diferencias finitas y fue implementado bajo una codificación en el software Wolfram Mathematica®.

La validación de los resultados matemáticos obtenidos se realizó comparando el perfil creado numéricamente y el experimental, determinando el porcentaje de error.

---

## 6.2 Conclusiones Principales.

En este trabajo se ha establecido las ideas generales para realizar estudios de producción de hidrogeno, vía reformación de etanol con vapor de agua en un reactor integral. En particular se identifican las siguientes conclusiones.

1. Se sintetizó un catalizador de Ni y Co a través de hidrotalcita como precursor de óxidos básicos mediante coprecipitación, estabilizado con óxidos de W. La composición en masa del catalizador fue 10% Ni, 4.5% Co y 0.5% W.
2. Se desarrolló un procedimiento de formación de cilindros de catalizador de 1/8" de diámetro y longitud respectivamente, se construyó una tableteadora de acero inoxidable con capacidad de compactar 12 gránulos catalíticos por carga.
3. Las propiedades físicas del catalizador se incrementaron después de su restructuración térmica (calcinación), para después descender por el efecto de compactación mecánica.
4. Se identificó la principal especie cristalina (hidrotalcita), así como Óxido de Magnesio, Óxido de Niquel, Espinelas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el catalizador calcinado y utilizado para la reacción de producción de hidrógeno.
5. Al aumentar la temperatura el coeficiente de difusión y de conductividad térmica ambos efectivos, su valor numérico aumento.
6. El valor del factor de efectividad para la velocidad de reacción tipo Ley de Potencias y tipo Eley Rideal aumenta a medida que se eleva la temperatura de evaluación catalítica.
7. La ecuación de velocidad de reacción tipo Eley Rideal se ajusta de mejor manera, después de analizar los resultados numéricos y experimentales a 450, 500 y 550°C.
8. A medida que se aumenta la temperatura de reacción, la conversión y selectividad de hidrogeno se observan favorecidas.
9. No se reporta la presencia de monóxido de carbono, acetaldehído y etileno a través del lecho catalítico.

- 
10. La diferencia radial de la conversión en tres secciones axiales del reactor (1.2, 6 y 12 cm) es relativamente pequeña al no ser mayor de 0.56% de la conversión, cuando se resuelven 1080 ecuaciones algebraicas.
  11. La mayor diferencia radial de la temperatura se localizó a 1.2 cm de la longitud del lecho catalítico y decrece a medida que se emplea un tamaño de paso de menor dimensión.
  12. El mayor porcentaje de error se observó en los resultados de conversión. El menor valor en el porcentaje de error promedio para la conversión (11.35%) se determinó a una temperatura de reacción de 500°C.
  13. Para la mayor solución numérica presentada en este trabajo (18 y 30 puntos en el eje radial y axial respectivamente), se emplearon intervalos de tiempo de 15-17 minutos, para dar solución a las ecuaciones algebraicas de manera simultánea.

---

## 6.3 Trabajo Futuro.

Se plantean nuevas líneas de investigación a partir de las conclusiones de este trabajo, dentro de las cuales se pueden enunciar las siguientes:

- Modificaciones en la estructura y composición del catalizador, con el fin de ser evaluados de manera granular, modificar la forma y tamaño de la geometría, monitoreando las características superficiales alteradas por un nuevo procedimiento de aglomeración.
- Es escasa la existencia de trabajos enfocados a la evaluación de propiedades de transporte en la reformación de etanol en un reactor integral, por lo que se deja para futuros trabajos desarrollar las metodologías experimentales que puedan determinar ambos valores efectivos de las propiedades de transporte.
- Si bien el aumento en el mallado genera mejores aproximaciones, se puede proponer en trabajos posteriores la simulación matemática con tamaños de paso menor en ambos ejes, incluso tamaños de paso variables, donde puede ser un buen planteamiento al analizar reactores de radios mayores al estudiado.
- Como se ha documentado existen procedimientos más innovadores para resolver ecuaciones parciales, por ejemplo, la incorporación de método de punto finito.
- La obtención de una cinética de reacción, basada el estudio del mecanismo de reacción promovido por el catalizador utilizado en este trabajo.
- Efectuar el diseño de los equipos de separación mediante métodos rigurosos para la obtención de hidrogeno de alta pureza.

Una de las razones por las cual se planteó este proyecto fue analizar el comportamiento de un reactor tubular de lecho empacado a dimensiones menores, utilizado la simulación numérica como herramienta de diseño. Donde el espíritu de este trabajo es llevar a futuro, una mayor producción de hidrogeno a través de una planta piloto, con el fin de sanar la demanda que tiene el departamento de energía en la UAM-A.

---

## Referencias.

- [1] Loppacher, L. J., Kerr, W.A. (2005). *Can biofuels become a global industry?: government policies and trade constraints*. Energy Politics. 5, 7-27.
- [2] Balat, M. (2009). *Bioethanol as a vehicular fuel: a critical review*. Energy Sources Part A. 31, 1242-1255.
- [3] Demirbas, M. F. (2009). *Bio-oils from corn stover via super critical water liquefaction*. Energy Education Science Technology Part A, 23, 97-104.
- [4] Demirbas, A., Dincer, K. (2008). *Sustainable green diesel: a futuristic view*. Energy Sources Part A, 30, 1233-1241.
- [5] Demirbas, A. (2008). *The importance of bioethanol and biodiesel from biomass*. Energy Sources Part B, 3, 177-185.
- [6] Veziroglu, T. N., Sahin, S. (2008). *21st Century's energy: Hydrogen energy system*. Energy Convers Manage, 49, 1820-1831.
- [7] Balat, M. (2008). *Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 4013-4029.
- [8] Kapdan, I.K., Kargi, F. (2006). *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzym Micro Technology, 38, 569-582.
- [9] Cherry, R. S. A. (2004). *Hydrogen utopia*. International Journal of Hydrogen Energy, 29, 125-129.
- [10] Gemici, Z., Ulusarslan, T., Teke, I. (2009). *Currency of district cooling systems and alternative energy sources*. Energy Educational Science Technology Part A, 23, 31-53.
- [11] Shakya, B.D., Aye, L., Musgrave, P. (2005). *Technical feasibility and financial analysis of hybrid wind-photovoltaic system with hydrogen storage for cooma*. International Journal of Hydrogen Energy, 30, 9-20.
- [12] J., D., Holladay, J., Hu, D., L., King, Y., Wang (2009). *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis Today 139, 244-260.
- [13] Fabien Aupretre, Claude Descorme, Daniel Duprez (2002). *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*. Catalysis Communications, 3, 263-267.
- [14] José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo (2004). *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Chemical Engineering Journal, 98, 61-68.
- [15] J., L., Contreras, J., Salmenes, J., A., Colín-Luna, L., Nuño, B., Quintana, I., Córdova, B., Zeifert, C., Tapia, G., A., Fuentes (2014). *Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review)*. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 18835-18853.

- 
- [16] Jeong-Se Suh, Ming-Tsang Lee, Ralph Greif, Costas P., Gringoropoulos (2009). *Transport phenomena in a steam-methanol reforming microreactor with internal heating*. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 314-322.
- [17] Maria Anna Murmura, Michael Patrascu, Maria Cristina Annesini, Vincenzo Palma, Concetta Ruocco, Moshe Sheintuch (2015). *Directing selectivity of ethanol steam reforming in membrane reactors*. International Journal of Hydrogen Energy, 40, 5837-5848.
- [18] Abayomi Akande, Ahmed Abouddheir, Raphael Idem, Ajay Dalai (2006). *Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1707-1715.
- [19] Ahmed Abouddheir, Abayomi Akande, Raphael Idem, Ajay Dalai (2006). *Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 752-761.
- [20] Frank, K., D, Yogi Goswami, (2007). *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*. CRC Press Taylor & Francis Group.
- [21] Goebel, E., Coveney, R. M., Angino, E. E., Zeller, E. J., and Dreschoff, G. A. M. (1994). *Geology, composition, isotopes of naturally occurring H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> rich gas from wells near Junction City, Kansas*. Oil and Gas Journal, Vol. 82, 217-222.
- [22] Heydorn, B (1998). *SRI Consulting Chemical Handbook*. SRI Consulting, Menlo Park, CA.
- [23] Bonner, M., Botts, T., McBreen, J., Mezzina, A., Salzano, F., and Yang, C. (1984). *Status of advanced electrolytic hydrogen production in the United States and abroad*. International Journal of Hydrogen Energy, 9 (4), 269-275.
- [24] Dutta, S. (1990). *Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 15 (6), 3789-386.
- [25] Wendt, H. (1988). *Water splitting methods*, In *Hydrogen as an energy carrier*, C.-J Winter and J. Nitsch, eds., pp. 166-238. Springer. Berlin.
- [26] Liepa, M. A. and Borhan, A. (1986). *High temperature steam electrolysis: technical and economic evaluation of alternative process designs*. International Journal of Hydrogen Energy, 11 (7), 435-442.
- [27] Hancock, O. G. (1984). *A photovoltaic-powered water electrolyzer: Its performance and economics*, In *hydrogen energy process*. Eds., pp. 335-344. Pergamon press. New York.
- [28] Carpetis, C. (1984). *An assessment of electrolytic hydrogen production by means of photovoltaic energy conversion*. International Journal of Hydrogen Energy, 9 (12), 969-992.
- [29] Siegel, A. and Schott, T. (1988). *Optimization of photovoltaic hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 13 (11), 659-678.
- [30] Steeb, H., Brinner, A., Bubmann, H., and Seeger W. (1990). *Operation experience of a 10 kW PV-electrolysis system in different power matching modes*. Eds., pp. 691-700. Pergamon press. New York.
-

- 
- [31] Blank, H. and Szyszka, A. (1992). *Solar hydrogen demonstration plant in Neunburg Vorm Wald, In hydrogen energy process IX*. Eds., pp. 677-686. M.C.I., Paris.
- [32] Grasse, W., Oster, F., and Aba-Oud, H. (1992). *HYSOLAR: The German-Saudi Arabian program on solar hydrogen-5 years of experience*. International Journal of Hydrogen Energy, 17 (1), 1-8.
- [33] Lehman, P. and Chamberlain, C. E. (1991). *Design of a photovoltaic-hydrogen-fuel cell energy system*. International Journal of Hydrogen Energy, 16 (5), 349-352.
- [34] Lund, P. D. (1991). *Optimization of stand-alone photovoltaic system with hydrogen storage for total energy self-sufficiency*. International Journal of Hydrogen Energy, 16 (11), 735-740.
- [35] Garcia-Conde, A. G. and Rosa, F. (1992). *Solar hydrogen production: A Spanish experience, In hydrogen energy process IX*. Eds., pp. 723-732. M.C.I., Paris.
- [36] Casper, M. S. (1978). *Hydrogen manufacture by electrolysis, thermal decomposition and unusual techniques*, Noyes Data Corp, Park Ridge. NJ.
- [37] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., and Sorrell, C. C. (2002). *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Material-related aspects*. International Journal of Hydrogen Energy, 27,991-1022.
- [38] Bolton, J. R., Strickler, S. J., and Connolly, J. S. (1985). *Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water*. Nature, 316, 495-500.
- [39] Weber, M. F. and Digman, M. J. (1984). *Efficiency of splitting water with semiconducting photo electrodes*. Journal of Electrochemical Society, 131, 1258-1265.
- [40] Bolton, J. R. (1996). *Solar Photo-production of hydrogen*. International Energy Agency Technical Report, IEA/H2/TR-961-996, International Energy Agency, Paris, France.
- [41] Spath, P. L., Mann, M. K., and Amos, W.A. (2003). *Update of hydrogen from biomass-determination of delivered cost of hydrogen*, NREL/MP-510-33112, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- [42] Turn, S. Q., Kinoshita, C. M., Zhang, Z., Ishimura, D. M., and Zhon, J. (1998). *An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification*. International Journal of Hydrogen Energy, 23, 641-648.
- [43] Devi, L., Ptasinski, K. J., and Jansen, F. J. J. G. (2003). *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification process*. Biomass and Bioenergy, 24, 125-140.
- [44] Dayton, D. (2002). *A review of the literature on catalytic biomass tar destruction, milestone completion report*. NREL/TP-510-32815, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- [45] Mann, M. K. (1995). *Technical an economic analysis of hydrogen production via indirectly heated gasification and pyrolysis*, NREL/CP-430-20036. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
-



- 
- [46] Milne, T. A., Elam, C. C., and Evans, R. J. (2002). *Hydrogen from biomass: State of the art and research challenge*, NREL IEA/H2/TR-02/001. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- [47] Narvaez, L., Orio, A., Aznar, M. P., and Corella J. (1996). *Biomass Gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed: Effects of six operational variables on the quality of the produced raw gas*. Industrial Engineering Chemistry Research, 35, 2110-2120.
- [48] Pinto, F., Franco, C., Andre, R. N., Miranda, M., Gulyuruttu, I., and Cabrita, I. (2002). *Co-gasification study of biomass mixed with plastic waste*. Fuel, 81, 291-297.
- [49] Brewer, G. D. (1982). *The prospects for liquid hydrogen fueled aircraft*. International Journal of Hydrogen Energy, 7, 21-41.
- [50] Craig, K. R. and Mann, M. K. (1996). *Cost and performance analysis of biomass based integrated gasification combined cycle BIGCC power systems*, NREL/TP-430-21657. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- [51] Norbeck, J. M., Heffel, J. W., Durbin, T. D., Tabbara, B., Bowden, J. M., and Montano, M. C. (1996). *Hydrogen fuel for surface transportation*. SAE, Warrendale, PA.
- [52] Sternfeld, H. J. and Heinrich, P. (1989). *A demonstration plant for the hydrogen/oxygen spinning reserve*. International Journal of Hydrogen Energy, 14, 703-716.
- [53] Kinoshita, K., McLarnon, F. R., and Cairns, E. J. (1998). *Fuel cells: A Handbook*. DOE/METC88/6069. US Department of Energy, Morgantown, WV.
- [54] Blumen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N. (1993). *Fuel cell systems*. pp. 807-815, Plenum Press, New York.
- [55] *Power to the People Fuel Cells*. University of Bath. United Kingdom. <http://people.bath.ac.uk/msi20/powerftp/factsheets/fuelcells.pdf>
- [56] Fishtik, I., Datta, R. (2000). *A thermodynamic approach to the systematic elucidation of unique reaction routes in catalytic reactions*. Chemical Engineering Science, 55 (19), 4029-4043.
- [57] Freni, S., Cavallaro, S., Mondello, N., Spadaro, L., Frusteri, F. (2003). *Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts*. Catal Comm, 4 (6), 259-68.
- [58] Meng, Ni, Dennis, Y. C. Leung, Michael, K. H. Leung. (2007). *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 32 (15 Spec. issue.), 3238-3247.
- [59] Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., Adhikari, S. (2005). *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review*. Energy Fuel, 20, 2098-2106.
- [60] Kugai J., Velu S., Song C., S (2004). *Low-temperature reforming of ethanol over CeO<sub>2</sub>-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production*. Catal Lett, 101, 255-264.
-

- 
- [61] Marino F, Baronetti G, Jobbagy M, Laborde M. (2003). *Cu.Ni.K/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction*. Appl. Catal. A Gen, 238, 41–54.
- [62] Vaidya P., D., Rodrigues A., E. (2006). *Insights into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*. Chemical Engineering Journal, 117, 39–49.
- [63] Batista M., S., Assaf E., M., Assaf J., M., Ticianelli E., A. (2006) *Double bed reactor for the simultaneous steam reforming of ethanol and water gas shift reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1204–1209.
- [64] Diep Thi Hong Le, Rachnarin Nitisoravut (2014). *Modified hydrotalcites for enhancement of biohydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 40, 12169–12176.
- [65] Mardelly K. Montañez, Rafael Molina, Sonia Moreno (2014). *Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 8225–8237.
- [66] Fogler Scott H., (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall.
- [67] Ramírez Castelán Carlos Eduardo (2014). *Estudio de los esquemas de control de cascada basados en múltiples mediciones de temperatura*. Tesis de Maestría, UAM-Azcapotzalco, México.
- [68] Froment, G.F., Bischoff, K.B., De Wilde, J. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York, Wiley.
- [69] Smith J. M., (1991). *Chemical Engineering's Kinetics*. Mc Graw-Hill.
- [70] Bruce E., Poling, John M., Prausnitz, John P., O'Connell (1991). *Properties of Gases and Liquids*. Mc Graw-Hill.
- [71] Brokaw R. S. (1969). *Industrial Chemical Process Design Develop*, 8, 240.
- [72] Stanley M. Walas (2002). *Modeling with Differential Equations in Chemical Engineering (Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering)*. Prentice Hall.
- [73] Jensen V. G., Jeffreys G. V. (2001). *Mathematical Methods in Chemical Engineering*. Mc Graw-Hill.
- [74] Daza C., Moreno S., Molina R. (2011). *Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 36 (6), 3886–3894.
- [75] Erling Rytter, Morten Ronnekleiv, Unni Olsbye (2004). *Mechanical Strength of Hydrotalcite-Based Oxides*. United States Patent Application Publication. US 20040029729A1.
- [76] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto. (2006). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Second Edition. John Wiley.
- [77] Figueroa A. Anabel, (2014). *Síntesis de catalizadores Ni-Co/Hidrotalcitas para la producción de hidrógeno a partir de bio-etanol*. Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, México.
-

- 
- [78] Sainz V. Arianee, (2014). *Adsorción y separación de n-alcanos en hexacianocobaltatos de metales de transición*. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.
- [79] J., L., Contreras, M. A. Ortiz, G., A., Fuentes, R., Luna, J., Salmones, J., B., Zeifert, L., Nuño, A. Vázquez. (2010). *Tungsten Effect Over Co-hydrotalcite Catalysts to Produce Hydrogen from Bio-ethanol*. Journal of New Materials and Electrochemical Systems, 13, 253-259.
- [80] L, Andre. Alberton, M.V.M. Mariana Souza, Schmal Martin (2007). Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Catalysis Today, 123, 257-264.

---

# Apéndice.

## Apéndice A. Codificación en Wolfram Mathematica®.

(\* REACTOR DE LECHO CATALITICO PARA REFORMACION DE ETANOL\*)

(\* BALANCE DE ENERGIA \*)

$$\left( * \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{Ke}{G \text{ Cp}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\Delta H}{G} \frac{\rho}{\text{Cp}} R_C \quad * \right)$$

(\* Ingresa los siguientes valores \*)

Tinic = 500; (\*°C\*)

Tpared = 510; (\*°C\*)

Tsat = 55; (\*°C\*)

Ke = 0.337271; (\*  $\frac{W}{m \cdot K}$  \*)

G = 55; (\*  $\frac{Kg}{h \cdot m^2}$  \*)

Cp = 2.35771; (\*  $\frac{KJ}{Kg \cdot K}$  \*)

ΔH = 347400; (\*  $\frac{KJ}{Kmol}$  \*)

ρ = 585; (\*  $\frac{Kg}{m^3}$  \*)

Km = 16.80; (\*  $\frac{W}{m \cdot K}$  \*)

$$A = \frac{Ke * 3600}{G \text{ Cp} * 1000};$$

$$B = \frac{\Delta H \rho}{G \text{ Cp}};$$

(\* BALANCE DE MATERIA \*)

$$\left( * \quad \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{De}{U} \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) + \frac{\rho}{\frac{G}{P.H.m} y_{Ao}} R_C \quad * \right)$$

(\* Ingresa los siguientes valores \*)

xinic = 0; (\*Conversion inicial\*)

Ef = 1.0; (\*Factor de efectividad\*)

yAo = 0.1076; (\*Composicion inicial\*)

Psat = 287.4; (\*torr\*)

Def = 0.00000171628; (\*  $\frac{m^2}{s}$  \*)

U = 0.1; (\*  $\frac{m}{s}$  \*)

Vo = 1; (\*  $\frac{ml}{s}$  \*)

$$FAo = \frac{\frac{Psat}{760}}{0.08205 (1000)^2 (Tsat + 273)} Vo (Tinic + 273)$$

(\*FAo=0.0004218\*  $\frac{1}{60*1000}$  \*)

$$AA = \frac{Def}{U};$$

$$BB = \frac{\rho}{\frac{G}{(y_{Ao}*46+(1-y_{Ao})*18)} y_{Ao}};$$

(\* Valor de incremento radial y axial respectivamente \*)

(\* Ingresa el diametro externo del reactor de 3/4" nominal \*)

De1 = 0.02667; (\*mm\*)

De = De1 - (2\*0.00277); (\*Donde 0.00277m es el espesor del tubo de Acero Inox 316 Ced 40\*)

(\* Numero entero de puntos en el eje radial \*)

mm = 17;

(\* Ingresa la longitud del reactor \*)

L = 0.12; (\*m\*)

(\* Numero entero de puntos en el eje axial \*)

nn = 30;

$$\Delta r = \frac{De}{2 * mm};$$

$$\Delta z = \frac{L}{nn};$$

(\* Para obtener los valores constantes \*)

$$M = \frac{A \Delta s}{\Delta \tau^2};$$

$$M1 = \frac{AA \Delta s}{\Delta \tau^2};$$

$$u = \left( \frac{2M}{(1+2M)} \right); v = \left( \frac{1-2M}{(1+2M)} \right); w = \left( \frac{B \Delta s}{2 * (1+2M)} \right);$$

$$uu = \left( \frac{2M1}{(1+2M1)} \right); vv = \left( \frac{1-2M1}{(1+2M1)} \right); ww = \left( \frac{BB \Delta s}{2 * (1+2M1)} \right);$$

$$p = \left( \frac{\frac{1}{2}M}{(1+M)} \right); q = \left( 1 + \frac{1}{2M} \right); r = \left( 1 - \frac{1}{2M} \right); s = \left( \frac{1-M}{(1+M)} \right); t = \left( \frac{B \Delta s}{2 * (1+M)} \right);$$

$$pp = \left( \frac{\frac{1}{2}M1}{(1+M1)} \right); qq = \left( 1 + \frac{1}{2M1} \right); rr = \left( 1 - \frac{1}{2M1} \right); ss = \left( \frac{1-M1}{(1+M1)} \right); tt = \left( \frac{BB \Delta s}{2 * (1+M1)} \right);$$

$$LL = \left( \frac{4 * \Delta \tau}{\left( \frac{Ke \log \left( \frac{De1}{De} \right)}{Km} \right) \Delta s} \right);$$

$$x = \frac{M}{\left( \left( \frac{-1 * M * LL}{2 * mm} * \left( \frac{1}{2} + mm \right) \right) + M + 1 \right)}; y = \frac{M}{\left( \left( \frac{-1 * M * LL}{2 * mm} * \left( \frac{1}{2} + mm \right) \right) + M + 1 \right)}; z = \frac{\left( \left( \frac{-1 * M * LL}{2 * mm} * \left( \frac{1}{2} + mm \right) \right) - M + 1 \right)}{\left( \left( \frac{-1 * M * LL}{2 * mm} * \left( \frac{1}{2} + mm \right) \right) + M + 1 \right)}; s1 = \frac{B * \Delta s}{2 * \left( \left( \frac{-1 * M * LL}{2 * mm} * \left( \frac{1}{2} + mm \right) \right) + M + 1 \right)};$$

$$xx = \frac{\frac{1}{2} * M1 * \left( \frac{1}{2 * mm} + 1 \right)}{(1+M1)}; yy = \frac{\frac{1}{2} * M1 * \left( \frac{1}{2 * mm} + 1 \right)}{(1+M1)}; zz = \frac{\frac{1}{2} * M1 * \left( -\frac{1}{2 * mm} + 1 \right)}{(1+M1)}; ss1 = \frac{\frac{1}{2} * M1 * \left( -\frac{1}{2 * mm} + 1 \right)}{(1+M1)}; ss2 = \frac{(1-M1)}{(1+M1)}; ss3 = \frac{BB * \Delta s}{2 * (1+M1)};$$

(\* Valores iniciales y frontera de alimentación \*)

mT = Table[Tinic + 273, {mm}];

mT = Join[mT, {Tpared + 273}];

mX = Table[xinic, {mm + 1}];

rep = mT; rep1 = mX;

nueva = {};

nueva1 = {};

Do[nueva = Join[nueva, {{Δr \* ñ, Δz \* 0, mT[[ñ + 1]]}}, {ñ, 0, mm}];

Do[nueva1 = Join[nueva1, {{Δr \* ñ, Δz \* 0, mX[[ñ + 1]]}}, {ñ, 0, mm}];



---

(\* Pared del Reactor \*)

(\* BALANCE DE ENERGIA \*)

sys2 = {};

sys2 =

```
Append[sys2, x*Subscript[T, mm - 1, n + 1] + y*mT[[mm]] + z*mT[[mm + 1]] -
  z1*Ef *  $\left( \left( 7480000 \, e^{\frac{-4430}{8.314 \, mT[[mm+1]}}} \frac{FAo (1 - mX[[mm + 1]])}{(1 + 4 \, yAo \, mX[[mm + 1]]) \, mT[[mm + 1]]} \right) / \left( 1 + \left( 38300000 * \frac{FAo (1 - mX[[mm + 1]])}{(1 + 4 \, yAo \, mX[[mm + 1]]) \, mT[[mm + 1]]} \right)^2 \right) - \right.$ 
  z1*Ef *  $\left( \left( 7480000 \, e^{\frac{-4430}{Subscript[T, mm, n+1]}} ((FAo (1 - Subscript[X, mm, n + 1])) / ((1 + 4 \, yAo \, Subscript[X, mm, n + 1]) \, Subscript[T, mm, n + 1])) \right) / \right.$ 
   $\left. \left( 1 + \left( 38300000^7 * ((FAo (1 - Subscript[X, mm, n + 1])) / ((1 + 4 \, yAo \, Subscript[X, mm, n + 1]) \, Subscript[T, mm, n + 1])) \right)^2 \right) - Subscript[T, mm, n + 1] \right];$ 
```

(\* BALANCE DE MATERIA \*)

```
sys2 = Append[sys2, xx*mX[[mm]] + yy*Subscript[X, mm - 1, n + 1] + zz*mX[[mm]] + zz1*Subscript[X, mm - 1, n + 1] + zz2*mX[[mm + 1]] +
  zz3*Ef *  $\left( \left( 7480000 \, e^{\frac{-4430}{8.314 \, mT[[mm+1]}}} \frac{FAo (1 - mX[[mm + 1]])}{(1 + 4 \, yAo \, mX[[mm + 1]]) \, mT[[mm + 1]]} \right) / \left( 1 + \left( 38300000 * \frac{FAo (1 - mX[[mm + 1]])}{(1 + 4 \, yAo \, mX[[mm + 1]]) \, mT[[mm + 1]]} \right)^2 \right) + \right.$ 
  zz3*Ef *  $\left( \left( 7480000 \, e^{\frac{-4430}{Subscript[T, mm, n+1]}} ((FAo (1 - Subscript[X, mm, n + 1])) / ((1 + 4 \, yAo \, Subscript[X, mm, n + 1]) \, Subscript[T, mm, n + 1])) \right) / \right.$ 
   $\left. \left( 1 + \left( 38300000^7 * ((FAo (1 - Subscript[X, mm, n + 1])) / ((1 + 4 \, yAo \, Subscript[X, mm, n + 1]) \, Subscript[T, mm, n + 1])) \right)^2 \right) - Subscript[X, mm, n + 1] \right];$ 
```

sys2;

Subscript[a, n + 1, n + 1] =

```
FindRoot[{sys[[1]] == 0, sys[[2]] == 0, sys1[[1]] == 0, sys1[[2]] == 0, sys1[[3]] == 0, sys1[[4]] == 0, sys1[[5]] == 0, sys1[[6]] == 0,
  sys1[[7]] == 0, sys1[[8]] == 0, sys1[[9]] == 0, sys1[[10]] == 0, sys1[[11]] == 0, sys1[[12]] == 0, sys1[[13]] == 0, sys1[[14]] == 0,
  sys1[[15]] == 0, sys1[[16]] == 0, sys1[[17]] == 0, sys1[[18]] == 0, sys1[[19]] == 0, sys1[[20]] == 0, sys1[[21]] == 0, sys1[[22]] == 0,
  sys1[[23]] == 0, sys1[[24]] == 0, sys1[[25]] == 0, sys1[[26]] == 0, sys1[[27]] == 0, sys1[[28]] == 0, sys1[[29]] == 0, sys1[[30]] == 0,
  sys1[[31]] == 0, sys1[[32]] == 0, sys2[[1]] == 0, sys2[[2]] == 0},
```

```
{Subscript[T, 0, n + 1], 793}, {Subscript[X, 0, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 1, n + 1], 793}, {Subscript[X, 1, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 2, n + 1], 793}, {Subscript[X, 2, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 3, n + 1], 793}, {Subscript[X, 3, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 4, n + 1], 793}, {Subscript[X, 4, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 5, n + 1], 793}, {Subscript[X, 5, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 6, n + 1], 793}, {Subscript[X, 6, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 7, n + 1], 793}, {Subscript[X, 7, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 8, n + 1], 793}, {Subscript[X, 8, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 9, n + 1], 793}, {Subscript[X, 9, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 10, n + 1], 793}, {Subscript[X, 10, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 11, n + 1], 793}, {Subscript[X, 11, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 12, n + 1], 793}, {Subscript[X, 12, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 13, n + 1], 793}, {Subscript[X, 13, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 14, n + 1], 793}, {Subscript[X, 14, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 15, n + 1], 793}, {Subscript[X, 15, n + 1], 0.5},
{Subscript[T, 16, n + 1], 793}, {Subscript[X, 16, n + 1], 0.5}, {Subscript[T, 17, n + 1], 793}, {Subscript[X, 17, n + 1], 0.5}];
```

```
mT = {Subscript[a, n + 1, n + 1][[1, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[3, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[5, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[7, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[9, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[11, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[13, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[15, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[17, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[19, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[21, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[23, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[25, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[27, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[29, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[31, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[33, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[35, 2]]};
```

Do[Subscript[PromT, n + 1, n + 1] =

```
{Δz * (n + 1),
  2 *
   $\left( \frac{1}{2 \, mm} \left( Subscript[a, n + 1, n + 1][[1, 2]] * \left( \frac{\Delta r * 0}{De / 2} \right) + Subscript[a, n + 1, n + 1][[(mm + 0.5) * 2], 2]] * \left( \frac{\Delta r * mm}{De / 2} \right) + \right.$ 
   $\left. \sum_{\tilde{n}=1}^{mm-1} 2 * Subscript[a, n + 1, n + 1][[(2 * \tilde{n}) + 1], 2]] * \left( \frac{\Delta r * \tilde{n}}{De / 2} \right) \right) \right\}, \{\tilde{n}, 1, mm - 1\};$ 
```

```
mX = {Subscript[a, n + 1, n + 1][[2, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[4, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[6, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[8, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[10, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[12, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[14, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[16, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[18, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[20, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[22, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[24, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[26, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[28, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[30, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[32, 2]],
  Subscript[a, n + 1, n + 1][[34, 2]], Subscript[a, n + 1, n + 1][[36, 2]]};
```

Do[Subscript[PromX, n + 1, n + 1] =

```
{Δz * (n + 1),
  2 *
   $\left( \frac{1}{2 \, mm} \left( Subscript[a, n + 1, n + 1][[2, 2]] * \left( \frac{\Delta r * 0}{De / 2} \right) + Subscript[a, n + 1, n + 1][[(mm + 1) * 2], 2]] * \left( \frac{\Delta r * mm}{De / 2} \right) + \right.$ 
   $\left. \sum_{\tilde{n}=1}^{mm-1} 2 * Subscript[a, n + 1, n + 1][[(2 * \tilde{n}) + 2], 2]] * \left( \frac{\Delta r * \tilde{n}}{De / 2} \right) \right) \right\}, \{\tilde{n}, 1, mm - 1\};$ 
```

---

---

```

Subscript[A, n + 1, n + 1] = mT;
MatrizT = Append[MatrizT, Subscript[A, n + 1, n + 1]];
MatrizT = Prepend[MatrizT, rep];
Subscript[B, n + 1, n + 1] = mX;
MatrizX = Append[MatrizX, Subscript[B, n + 1, n + 1]];
MatrizX = Prepend[MatrizX, repl];

Do[nueva = Join[nueva, {{Ar * ñ, Az * (n + 1), MatrizT[[n + 2, ñ + 1]]}}, {ñ, 0, mm}];
Do[nueval = Join[nueval, {{Ar * ñ, Az * (n + 1), MatrizX[[n + 2, ñ + 1]]}}, {ñ, 0, mm}];

MatrizTprom = Append[MatrizTprom, Subscript[PromT, n + 1, n + 1]];
MatrizTprom = Prepend[MatrizTprom, {0, rep[[1]]}];
MatrizXprom = Append[MatrizXprom, Subscript[PromX, n + 1, n + 1]];
MatrizXprom = Prepend[MatrizXprom, {0, repl[[1]]}];
MatrixForm[MatrizT]
ListPlot3D[MatrizT, ColorFunction -> "SouthwestColors", AxesLabel -> {Radio, Longitud}, PlotLabel -> Temperatura]
ListPlot3D[nueva, ColorFunction -> "SouthwestColors", AxesLabel -> {"Radio", "Longitud"}, PlotLabel -> Temperatura]
MatrixForm[MatrizTprom]
ListPlot[MatrizTprom, Joined -> True, Mesh -> All, AxesLabel -> {Longitud m, Temperatura K},
PlotLabel -> Perfil Temperatura]
ListPlot[MatrizTprom, Joined -> True, Mesh -> All, InterpolationOrder -> 3, AxesLabel -> {Longitud m, Temperatura K},
PlotLabel -> Perfil Temperatura]
MatrixForm[MatrizX]
ListPlot3D[MatrizX, ColorFunction -> "SouthwestColors", AxesLabel -> {Radio, Longitud}, PlotLabel -> Conversión]
ListPlot3D[nueval, ColorFunction -> "SouthwestColors", AxesLabel -> {"Radio", "Longitud"}, PlotLabel -> Conversión]
MatrixForm[MatrizXprom]
ListPlot[MatrizXprom, Joined -> True, Mesh -> All, AxesLabel -> {Longitud m, Temperatura K},
PlotLabel -> Perfil Conversion]
ListPlot[MatrizXprom, Joined -> True, Mesh -> All, InterpolationOrder -> 3, AxesLabel -> {Longitud m, Conversion},
PlotLabel -> Perfil Conversion]

```

---



---

## Apéndice B. Propiedades de Transporte.

### B.1 Coeficiente de Difusión Efectivo.

Para el cálculo del coeficiente de difusión efectiva se aplicó el modelo de Chapman-Enskog con una variación propuesta por Brokaw, R. S., para mezclas gaseosas a baja presión y componentes polares.

Propiedad	Etanol (1)	Agua (2)
Momento dipolo, $\mu_p$	1.7	1.8
Volumen molar líquido <sup>1</sup> , $\bar{V}$ a $T_{nb}$	100.304	25.376
Temperatura normal de ebullición, $T_{nb}$	351.47	373.15

Para iniciar es necesario obtener propiedades químicas y termodinámicas de cada componente como sustancia pura.

El procedimiento de cálculo fue el siguiente, donde **i** y **j** es subíndice del componente (1) y (2) respectivamente:

$$\delta_i = \frac{1940 \mu_{p_i}^2}{\bar{V}_i T_{nb_i}} \quad B1.1$$

$$\delta_{ij} = (\delta_i \delta_j)^{1/2} \quad B1.2$$

Posteriormente se determinan los potenciales de Lennard-Jones para cada especie pura con ayuda de B1.1 y B1.2 y la interacción entre ambas.

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i = 1.18 (1 + 1.3 \delta_i^2) T_{nb_i} \quad B1.3$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{ij} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_j\right]^{1/2} \quad B1.4$$

El valor de longitud característica está basado en las siguientes expresiones:

$$\sigma_i = \left[ \frac{1.583 \bar{V}_i}{1 + 1.3 \delta_i^2} \right]^{1/3} \quad B1.5$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2} \quad B1.6$$

La integral de difusión por colisión está representada de acuerdo a

$$\Omega_D^* = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{e^{DT^*}} + \frac{E}{e^{FT^*}} + \frac{G}{e^{HT^*}} \quad B1.7$$

---

<sup>1</sup> Esta propiedad termodinámica se determinó mediante la ecuación de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong).

Donde:

$$T^* = T \left( \frac{k}{\varepsilon} \right)_{ij} \quad B1.8$$

Y  $\Omega_D^*$  es tabulada como una función del potencial de Lennard-Jones y han sido reportadas varias aproximaciones analíticas. Por lo tanto la función se puede expresar con los siguientes valores constantes [70]:

A	B	C	D	E	F	G	H
1.06036	0.15610	0.19300	0.47635	1.03587	1.52996	1.76474	3.89411

$$\Omega_D = \Omega_D^* + \frac{0.19 \delta_{ij}^2}{T^*} \quad B1.9$$

Finalmente el coeficiente de difusión global se calcula con la expresión generada por Chapman-Enskog.

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{0.00266 T^{3/2}}{P PM_{ij}^{1/2} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad B1.10$$

En la ecuación B1.10 el término  $PM_{ij}$  se define por,

$$PM_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{PM_i} + \frac{1}{PM_j}} \quad B1.11$$

Para obtener Difusividad de Knudsen de acuerdo a la región de poro (microporo y macroporo) está basada en características superficiales del material catalítico, en específico el radio medio de poro.

$$\mathcal{D}_k = 9700 a \left[ \frac{T}{PM_i} \right]^{1/2} \quad B1.12$$

Como se abordó el tema en el capítulo 3, existen modelos que describen la distribución de los poros en un catalizador. De acuerdo al modelo de poros en desorden utilizado en materiales monodispersos o bidispersos se obtiene:

$$\bar{\mathcal{D}}_M = \frac{1}{\frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{kM}}} \quad B1.13$$

$$\bar{\mathcal{D}}_\mu = \frac{1}{\frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{k\mu}}} \quad B1.14$$

Finalmente el coeficiente de difusión efectiva se calcula con la expresión:

$$\mathcal{D}_e = \bar{\mathcal{D}}_M \epsilon_M^2 + \frac{\epsilon_\mu^2 (1 + 3 \epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} \bar{\mathcal{D}}_\mu \quad B1.15$$

De acuerdo a la ecuación B1.15 el valor  $\epsilon$  representa la fracción de espacios vacíos de los poros en el granulo de catalizador, este se puede determinar con auxilio de la siguiente información.

---



---

Características del gránulo de catalizador

Masa, $w_p$	0.020
Diámetro, $d_p$	0.3175
Espesor, $e_p$	0.3175
Volumen, $V_p$	0.0251

La densidad del granulo es calculada por B1.15.

$$\rho_p = \frac{w_p}{V_p} \quad B1.16$$

La fracción de espacios vacíos en la región de poro.

$$\epsilon_M = \frac{\text{Volumen medio de poro}}{\text{Volumen total}} = \frac{V_{gM}}{1/\rho_p} \quad B1.17$$

$$\epsilon_\mu = \frac{V_{g\mu}}{1/\rho_p} \quad B1.18$$

$$\epsilon_S = 1 - \epsilon_M - \epsilon_\mu \quad B1.19$$

## B.2 Coeficiente de Conductividad Térmica Efectiva.

Para poder determinar la conductividad térmica se ha propuesto modelos que se relacionan con otra propiedad de transporte, tal como viscosidad. Implementando el modelo propuesto por Chung T. H., Ajlan Lee y col., se debe comenzar por recopilar una serie de propiedades de las especies participantes en la mezcla gaseosa.

Propiedad	Etanol (1)	Agua (2)
Volumen crítico, $V_c$	161.1	57.1
Temperatura crítica, $T_c$	513.9	647.3
Factor acéntrico, $\omega$	0.644	0.344
Peso molecular, $PM$	46.07	18.015
Momento dipolo, $\mu_p$	1.7	1.8
Factor de asociación, $\kappa$	0.175	0.076

Para determinar la viscosidad de cada especie como sustancia pura se requiere de las siguientes expresiones:

$$\mu_{ri} = 131.3 * \frac{\mu_{pi}}{(V_{ci} T_{ci})^{1/2}} \quad B2.1$$

$$F_{ci} = 1 - 0.2756 * \omega_i + 0.059035 * \mu_{ri}^4 + \kappa_i \quad B2.2$$

Para determinar la integral de viscosidad por colisión se requiere previamente de una modificación en la temperatura reducida vía ecuación B2.3.

$$T^{**} = 1.2593 * \frac{T}{T_{ci}} \quad B2.3$$

La integral de viscosidad por colisión está dada por:

$$\Omega_{vi} = 1.16145 T^{**i -0.14874} + 0.52487 e^{-0.7732 T^{**i}} + 2.16178 e^{-2.43787 T^{**i}} \quad B2.4$$

La viscosidad de cada especie participante como sustancia pura se puede dimensionar por la siguiente expresión.

$$\mu_i = 40.785 F_{ci} \frac{(PM_i T)^{1/2}}{V_{ci}^{2/3} \Omega_{vi}} \quad B2.5$$

A partir de la propiedad de viscosidad es posible determinar la conductividad de cada especie con ayuda del modelo propuesto por Stiel L. I. y G. Thodos.

$$k_i = \frac{\mu_i * C_{vi}}{PM_i'} \left( 1.15 + \frac{2.03}{\frac{C_{vi}}{R}} \right) \quad B2.6$$

Donde  $C_v$  es la capacidad calorífica a presión constante.

$$C_{vi} = C_{pi} - 8.3 \quad B2.7$$

$$C_{pi} = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad B2.8$$

Componente	A	B	C	D
Etanol	9.014	0.2141	-0.0000839	1.373x10-9
Agua	32.24	0.001924	0.00001055	-3.596 x10-9

Finalmente se emplea el modelo propuesto por Mason E. A. y S. C. Saxena para determinar la conductividad de la mezcla gaseosa.

$$A_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{PM_i}{PM_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \left( \frac{PM_i}{PM_j} \right) \right) \right]^{1/2}} \quad B2.9$$

$$A_{jl} = A_{ij} \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right) \left( \frac{PM_i}{PM_j} \right) \quad B2.10$$

$$K_G = \frac{y_i k_i}{y_i + y_j k_{ij}} + \frac{y_j k_j}{y_i k_{ji} + y_j} \quad B2.11$$

Para determinar la conductividad térmica del medio sólido se requiere detallar la composición estructural del material solido catalítico de acuerdo a la siguiente tabla.

Óxidos presentes en el catalizador calcinado	Composición $x_w$	
	inicial	normalizada
NiO, 1	0.1230	0.1303
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0560	-
MgO, 2	0.3837	0.4065
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3	0.4373	0.4632

Como se puede observar una vez calcinado el gránulo catalítico la presencia del óxido de cobalto es muy pequeña, por lo que la conductividad que puede aportar al medio solido es despreciada. Sin embargo, la consideración anterior no involucra el concepto de actividad catalítica, ya que la presencia de óxido de cobalto es primordial en la estructura del catalizador.

Para dimensionar la conductividad de cada oxido metálico en función de la temperatura se utilizan las siguientes expresiones.

$$k_{NiO} = [4.187 * 1000](0.066219 - 0.008075 \ln[T]) \quad B2.12$$

$$k_{MgO} = 278.13 - 39.746 \ln[T] \quad B2.13$$

$$k_{Al2O3} = 73.216^{0.99762 T} \quad B2.14$$

La conductividad térmica del sólido es calculada de acuerdo a la aportación de cada elemento en la fase.

$$K_S = \sum_{i=1}^3 x_{w_i} k_i \quad B2.15$$

Y la conductividad térmica efectiva esta en función de la fracción de espacios vacíos en el granulo catalítico.

$$K_e = K_S \left( \frac{K_G}{K_S} \right)^{1-\epsilon} \quad B2.16$$

## Apéndice C. Características Superficiales.

### C.1 Reporte Final HTB-1<sup>2</sup>.

Full Report Set				
ASAP 2010 V 5.03	H	Unit 1	Serial # 2786	Page 25
Sample: HT1				
Operator: Jose Luis Munoz				
Submitter: Ivan				
File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT1.SMP				
Started: 5/20/2015 1:15:30PM		Analysis Adsorptive: N2		
Completed: 5/20/2015 6:00:26PM		Analysis Bath: 77.35 K		
Report Time: 5/25/2015 12:20:46PM		Thermal Correction: No		
Sample Weight: 0.1150 g		Smoothed Pressures: No		
Warm Freespace: 27.0995 cm <sup>3</sup> MEASURED		Cold Freespace : 85.9883 cm <sup>3</sup>		
Equil. Interval: 5 secs		Low Pressure Dose: None		
Comments: May 20 2015				
Options Report				
Adsorptive Properties				
Adsorptive: Nitrogen				
Maximum manifold pressure: 925.00 mmHg				
Non-ideality factor: 0.000062				
Density conversion factor: 0.0015468				
Therm. tran. hard-sphere diameter: 3.860 Å				
Molecular cross-sectional area: 0.162 nm <sup>2</sup>				
Analysis Conditions				
Analysis preparation options:				
Fast evacuation: Yes				
Evacuation time: 0.10 hours				
Leak test: No				
Free Space				
Free space group: Measured				
Lower dewar after free space: No				
Evacuation time: 0.10 hours				
Outgas test: No				
Equilibration options:				
Equilibration interval: 5 secs				
Min. equil. delay at P/Po >= 0.995: 600 secs				
Sample backfill options:				
Backfill at start of analysis: Yes				
Backfill at end of analysis: Yes				
Backfill Gas: Analysis gas				
Target pressure options:				

---

---

Full Report Set

ASAP 2010 V 5.03

H

Unit 1

Serial # 2786

Page 26

Sample: HT1

Operator: Jose Luis Munoz

Submitter: Ivan

File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT1.SMP

Started: 5/20/2015 1:15:30PM

Completed: 5/20/2015 6:00:26PM

Report Time: 5/25/2015 12:20:46PM

Sample Weight: 0.1150 g

Warm Freespace: 27.0995 cm<sup>3</sup> MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Analysis Adsorptive: N2

Analysis Bath: 77.35 K

Thermal Correction: No

Smoothed Pressures: No

Cold Freespace : 85.9883 cm<sup>3</sup>

Low Pressure Dose: None

Comments:  
May 20 2015

---

Options Report

Use first pressure fixed dose: No  
Use maximum volume increment: No  
Target tolerance: 5.0 % or 5.0 mmHg  
Low pressure dosing: No

Po and Temperature options:

Po type: Measured  
Temperature type: Entered  
Temperature: 77.35 K  
Measurement interval: 120 minutes

Inside diameter of sample tube: 9.530 mm

## Full Report Set

ASAP 2010 V5.03

H

Unit 1

Serial # 2786

Page 27

Sample: HT1

Operator: Jose Luis Munoz

Submitter: Ivan

File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT1.SMP

Started: 5/20/2015 1:15:30PM

Completed: 5/20/2015 6:00:26PM

Report Time: 5/25/2015 12:20:46PM

Sample Weight: 0.1150 g

Warm Freespace: 27.0995 cm<sup>3</sup> MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Analysis Adsorptive: N2

Analysis Bath: 77.35 K

Thermal Correction: No

Smoothed Pressures: No

Cold Freespace : 85.9883 cm<sup>3</sup>

Low Pressure Dose: None

Comments:

May 20 2015

## Summary Report

## Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20099299: 129.4433 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 133.2097 m<sup>2</sup>/gBJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores  
between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 145.6382 m<sup>2</sup>/gBJH Desorption Cumulative Surface Area of pores  
between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 171.4676 m<sup>2</sup>/g

## Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than  
658.0325 A Diameter at P/Po 0.96969992: 0.372171 cm<sup>3</sup>/g

## Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 111.7550 A



## C.2 Reporte Final HTB-2<sup>2</sup>.

Full Report Set				
ASAP 2010 V 5.03	H	Unit 1	Serial # 2786	Page 25
Sample: HT2 Operator: Jose Luis Munoz Submitter: Ivan File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT2.SMP				
Started: 5/21/2015 2:30:13PM Completed: 5/21/2015 8:19:44PM Report Time: 5/25/2015 12:21:51PM Sample Weight: 0.1470 g Warm Freespace: 27.7362 cm <sup>3</sup> MEASURED Equil. Interval: 5 secs		Analysis Adsorptive: N2 Analysis Bath: 77.35 K Thermal Correction: No Smoothed Pressures: No Cold Freespace :89.2103 cm <sup>3</sup> Low Pressure Dose: None		
Comments: May 21 2015				
Options Report				
Adsorptive Properties				
Adsorptive: Nitrogen Maximum manifold pressure: 925.00 mmHg Non-ideality factor: 0.000062 Density conversion factor: 0.0015468 Therm. tran. hard-sphere diameter: 3.860 Å Molecular cross-sectional area: 0.162 nm <sup>2</sup>				
Analysis Conditions				
Analysis preparation options:				
Fast evacuation: Yes Evacuation time: 0.10 hours Leak test: No				
Free Space				
Free space group: Measured Lower dewar after free space: No Evacuation time: 0.10 hours Outgas test: No				
Equilibration options:				
Equilibration interval: 5 secs Min. equil. delay at P/Po >= 0.995: 600 secs				
Sample backfill options:				
Backfill at start of analysis: Yes Backfill at end of analysis: Yes Backfill Gas: Analysis gas				
Target pressure options:				

---

---

Full Report Set

ASAP 2010 V 5.03

H

Unit 1

Serial # 2786

Page 26

Sample: HT2

Operator: Jose Luis Munoz

Submitter: Ivan

File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT2.SMP

Started: 5/21/2015 2:30:13PM

Completed: 5/21/2015 8:19:44PM

Report Time: 5/25/2015 12:21:51PM

Sample Weight: 0.1470 g

Warm Freespace: 27.7362 cm<sup>3</sup> MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Analysis Adsorptive: N2

Analysis Bath: 77.35 K

Thermal Correction: No

Smoothed Pressures: No

Cold Freespace : 89.2103 cm<sup>3</sup>

Low Pressure Dose: None

Comments:  
May 21 2015

---

Options Report

Use first pressure fixed dose: No  
Use maximum volume increment: No  
Target tolerance: 5.0 % or 5.0 mmHg  
Low pressure dosing: No

Po and Temperature options:

Po type: Measured  
Temperature type: Entered  
Temperature: 77.35 K  
Measurement interval: 120 minutes

Inside diameter of sample tube: 9.530 mm

## Full Report Set

ASAP 2010 V 5.03

H

Unit 1

Serial # 2786

Page 27

Sample: HT2

Operator: Jose Luis Munoz

Submitter: Ivan

File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT2.SMP

Started: 5/21/2015 2:30:13PM

Completed: 5/21/2015 8:19:44PM

Report Time: 5/25/2015 12:21:51PM

Sample Weight: 0.1470 g

Warm Freespace: 27.7362 cm<sup>3</sup> MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Analysis Adsorptive: N2

Analysis Bath: 77.35 K

Thermal Correction: No

Smoothed Pressures: No

Cold Freespace : 89.2103 cm<sup>3</sup>

Low Pressure Dose: None

Comments:

May 21 2015

## Summary Report

## Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20022338: 140.6708 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 144.5165 m<sup>2</sup>/gBJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores  
between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 151.9922 m<sup>2</sup>/gBJH Desorption Cumulative Surface Area of pores  
between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 174.4556 m<sup>2</sup>/g

## Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of poresless than  
740.0530 A Diameter at P/Po 0.97313435: 0.546688 cm<sup>3</sup>/g

## Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 151.3149 A

### C.3 Reporte Final HTB-3<sup>2</sup>.

Full Report Set				
ASAP 2010 V 5.03	H	Unit 1	Serial # 2786	Page 25
<p>Sample: HT3 Operator: Jose Luis Munoz Submitter: Ivan File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT3.SMP</p>				
Started: 5/22/2015 1:53:46PM Completed: 5/22/2015 8:11:37PM Report Time: 5/25/2015 12:22:32PM Sample Weight: 0.1320 g Warm Freespace: 27.2118 cm <sup>3</sup> MEASURED Equil. Interval: 5 secs		Analysis Adsorptive: N2 Analysis Bath: 77.35 K Thermal Correction: No Smoothed Pressures: No Cold Freespace : 87.1883 cm <sup>3</sup> Low Pressure Dose: None		
Comments: May 22 2015				
<hr/>				
Options Report				
Adsorptive Properties				
Adsorptive: Nitrogen Maximum manifold pressure: 925.00 mmHg Non-ideality factor: 0.000062 Density conversion factor: 0.0015468 Therm. tran. hard-sphere diameter: 3.860 Å Molecular cross-sectional area: 0.162 nm <sup>2</sup>				
Analysis Conditions				
Analysis preparation options:				
Fast evacuation: Yes Evacuation time: 0.10 hours Leak test: No				
Free Space				
Free space group: Measured Lower dewar after free space: No Evacuation time: 0.10 hours Outgas test: No				
Equilibration options:				
Equilibration interval: 5 secs Min. equil. delay at P/Po >= 0.995: 600 secs				
Sample backfill options:				
Backfill at start of analysis: Yes Backfill at end of analysis: Yes Backfill Gas: Analysis gas				
Target pressure options:				

---

---

Full Report Set

ASAP 2010 V 5.03

H

Unit 1

Serial # 2786

Page 26

Sample: HT3

Operator: Jose Luis Munoz

Submitter: Ivan

File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT3.SMP

Started: 5/22/2015 1:53:46PM

Completed: 5/22/2015 8:11:37PM

Report Time: 5/25/2015 12:22:32PM

Sample Weight: 0.1320 g

Warm Freespace: 27.2118 cm<sup>3</sup> MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Analysis Adsorptive: N2

Analysis Bath: 77.35 K

Thermal Correction: No

Smoothed Pressures: No

Cold Freespace : 87.1883 cm<sup>3</sup>

Low Pressure Dose: None

Comments:  
May 22 2015

---

Options Report

Use first pressure fixed dose: No

Use maximum volume increment: No

Target tolerance: 5.0 % or 5.0 mmHg

Low pressure dosing: No

Po and Temperature options:

Po type: Measured

Temperature type: Entered

Temperature: 77.35 K

Measurement interval: 120 minutes

Inside diameter of sample tube: 9.530 mm

## Full Report Set

ASAP 2010 V5.03

H

Unit 1

Serial # 2786

Page 27

Sample: HT3

Operator: Jose Luis Munoz

Submitter: Ivan

File Name: C:\ASAP2010\DATA\JOSE\HT3.SMP

Started: 5/22/2015 1:53:46PM

Completed: 5/22/2015 8:11:37PM

Report Time: 5/25/2015 12:22:32PM

Sample Weight: 0.1320 g

Warm Freespace: 27.2118 cm<sup>3</sup> MEASURED

Equil. Interval: 5 secs

Analysis Adsorptive: N2

Analysis Bath: 77.35 K

Thermal Correction: No

Smoothed Pressures: No

Cold Freespace : 87.1883 cm<sup>3</sup>

Low Pressure Dose: None

Comments:

May 22 2015

## Summary Report

## Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20033053: 112.0264 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 115.1833 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores

between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 107.3761 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores

between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 129.0166 m<sup>2</sup>/g

## Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of poresless than

759.0619 A Diameter at P/Po 0.97382265: 0.378040 cm<sup>3</sup>/g

## Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET):

131.2829 A

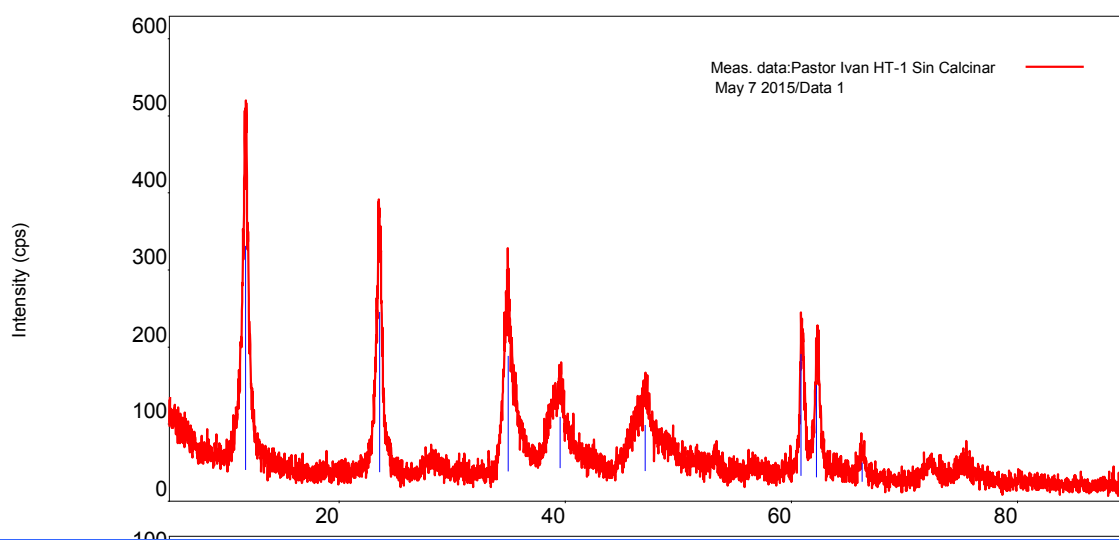
## Apéndice D. Características Estructurales.

### D.1 Patrones de Difracción HTB-1<sup>2</sup>.

#### Analysis Results

##### General Information

Analysis date 5/8/2015 2:56:17 PM  
Sample name PaslvanHT1SinCalMy7 Measurement date 2015/05/07 10:38:49  
File name Pastor Ivan HT-1 Sin Operator Administrator  
Calcinar May 7 2015.raw  
Comment STANDARD



##### Measurement conditions

X-Ray	40 kV , 40 mA	Scan speed / Duration	2.0000 deg./min. time
Goniometer		Step width	0.0200 deg.
Attachment	-	Scan axis	2Theta/Theta
Filter		Scan range	5.0000 - 90.0000 deg.
CBO selection slit	BB	Incident slit	2/3deg.
Diffrected beam mono.	Fixed Monochro.(U4)	Length limiting slit	-
Detector	Scintillation counter	Receiving slit #1	2/3deg.
Scan mode	CONTINUOUS	Receiving slit #2	0.3mm

##### Peak list

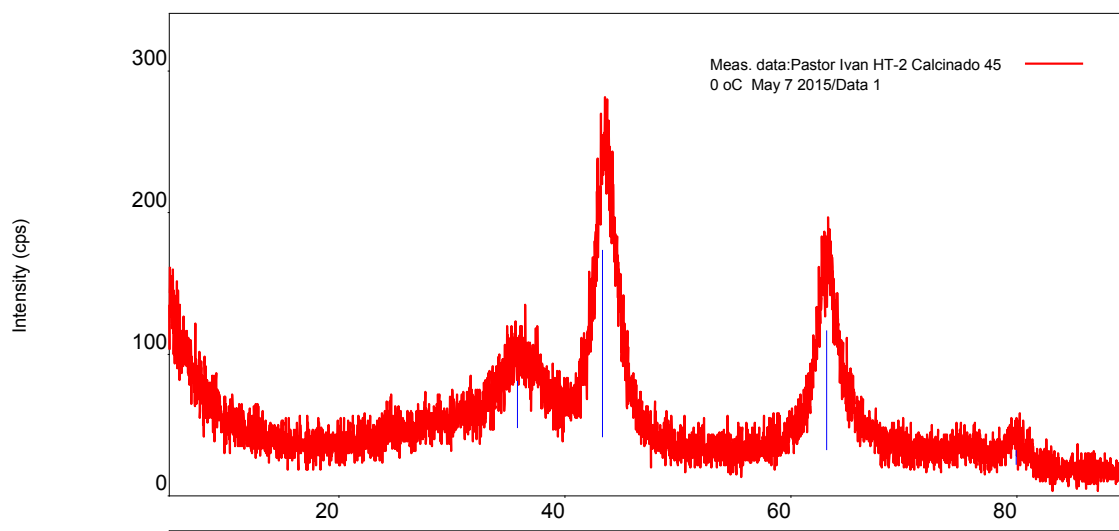
No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. I(cps deg)	Size(ang.)	Phase name
1	11.730(17)	7.538(11)	290(22)	0.59(2)	270(3)	141(5)	Unknown
2	23.58(2)	3.770(3)	207(19)	0.580(18)	157(3)	146(5)	Unknown
3	34.964(19)	2.5641(14)	149(16)	0.88(3)	201(4)	98(3)	Unknown
4	39.57(3)	2.2758(19)	66(10)	1.45(5)	134(4)	61(2)	Unknown
5	47.09(5)	1.9284(18)	59(10)	2.14(6)	191(5)	42.4(13)	Unknown
6	60.865(18)	1.5207(4)	157(16)	0.32(3)	78(3)	303(26)	Unknown
7	62.21(3)	1.4910(6)	119(14)	0.43(4)	81(3)	224(21)	Unknown
8	66.26(13)	1.409(2)	24(6)	0.55(13)	19.0(19)	179(41)	Unknown

## D.2 Patrones de Difracción HTB-2<sup>2</sup>.

### Analysis Results

#### General Information

Analysis date 5/8/2015 3:12:35 PM  
Sample name PasIvanHT2Cal450My7 Measurement date 2015/05/07 11:34:54  
File name Pastor Ivan HT-2 Calcinado 450 oC May 7 2015.raw Operator Administrator  
Comment STANDARD



#### Measurement conditions

X-Ray	40 kV , 40 mA	Scan speed / Duration	2.0000 deg./min. time
Goniometer		Step width	0.0200 deg.
Attachment	-	Scan axis	2Theta/Theta
Filter		Scan range	5.0000 - 90.0000 deg.
CBO selection slit	BB	Incident slit	2/3deg.
Diffrected beam mono.	Fixed Monochro.(U4)	Length limiting slit	-
Detector	Scintillation counter	Receiving slit #1	2/3deg.
Scan mode	CONTINUOUS	Receiving slit #2	0.3mm

#### Peak list

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. deg)	I(cps)	Size(ang.)	Phase name
1	35.82(12)	2.505(8)	33(7)	4.10(17)	183(5)	21.2(9)	Unknown	
2	43.33(4)	2.086(2)	132(15)	2.38(5)	408(5)	37.5(7)	Unknown	
3	63.17(7)	1.4707(14)	84(12)	2.38(6)	267(5)	40.9(11)	Unknown	
4	79.92(9)	1.1993(11)	10(4)	2.1(2)	22(3)	51(6)	Unknown	

<sup>2</sup>Estas pruebas experimentales fueron realizadas en el Chemical Reactor Engineering Centre de la Universidad de Western Ontario, Canadá.



---

## Apéndice E. Condiciones de Simulación Matemática.

La resolución numérica por diferencias finitas se aplicó como herramienta de diseño para la construcción del reactor catalítico y validar el modelo de acuerdo a los resultados experimentales. En esta parte se detallan las condiciones de operación, que posteriormente se llevaron a cabo a escala laboratorio.

### E.1 Valores Preliminares de Alimentación.

Se planteó alimentar una mezcla fase gas de Etanol y vapor de agua a su temperatura de saturación, en una relación molar de  $H_2O/Etanol=4$ , acompañada de un gas de arrastre e inerte ( $N_2$ ). De acuerdo a la presión en el saturador se determina el flujo de alimentación de etanol.

$$F_i = \frac{P_i v_0}{R T_s} \quad E1.1$$

Para cumplir la relación molar de alimentación de reactivos.

$$F_{H_2O} = 4 F_A \quad E1.2$$

Es necesario citar que el gas de arrastre utilizado para transportar los reactivos al lecho catalítico fue un gas inerte ( $N_2$ ). El flujo de alimentación molar, másico y composición inicial son determinados de la siguiente manera.

$$F_{in} = \frac{P_{in} v_0}{R T_s} \quad E1.3$$

$$f_i = F_i PM_i \quad E1.4$$

Flujo de Alimentación	Etanol (A)	Agua (B)	Inerte (I)
Molar, F	$1.41 \times 10^{-8}$	$5.64 \times 10^{-8}$	$6.13 \times 10^{-8}$
Másico, f	$2.33 \times 10^{-3}$	$3.64 \times 10^{-3}$	$6.18 \times 10^{-3}$
Fracción molar	0.1076	0.4271	0.4653

Finalmente para determinar la velocidad superficial de alimentación.

$$G = \frac{\sum f_i}{A} \quad E1.4$$

El valor de espacio velocidad está dado por:

$$WHSV = \frac{v_0}{V} = \frac{F_A}{C_A V} \quad E1.4$$

Donde el volumen del reactor se determina de la siguiente manera.

$$V = \frac{\rho_B}{W} \quad E1.4$$

---

## Apéndice F. Evaluación Catalítica Experimental.

### F.1 Curvas de Calibración.

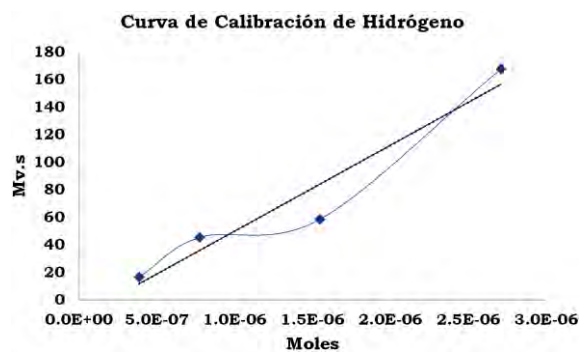


Figura F.1 Curva de calibración de  $H_2$ .

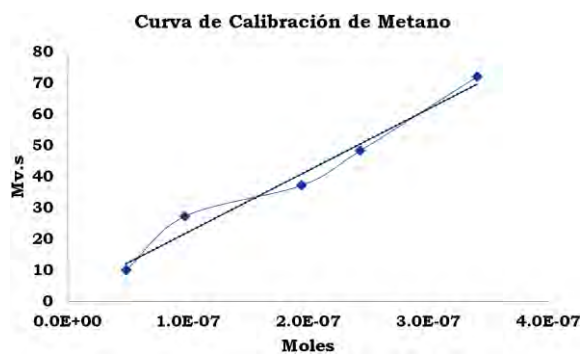


Figura F.2 Curva de calibración de  $CH_4$ .

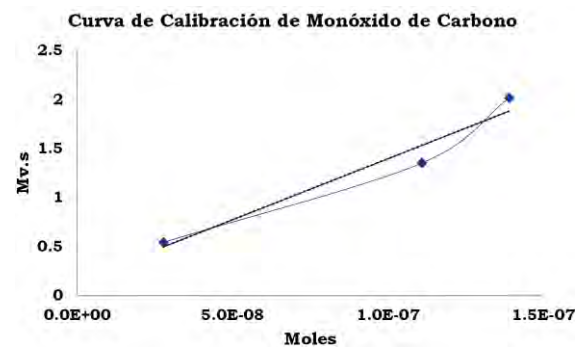


Figura F.3 Curva de calibración de  $CO$ .

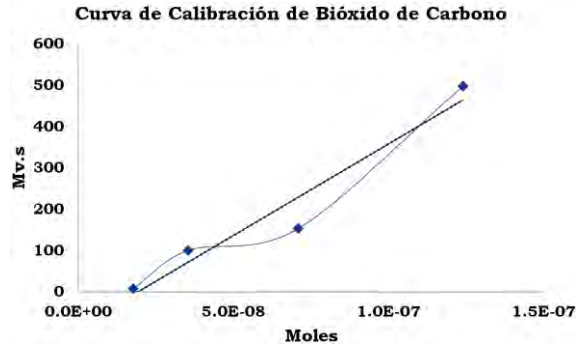


Figura F.4 Curva de calibración de CO<sub>2</sub>.

El factor cromatográfico se genera de acuerdo a idealización, mediante la ecuación de una línea recta. Las ecuaciones de las sustancias analizadas se resumen en la siguiente tabla.

Sustancia analizada	Factor cromatográfico
Etanol	0.0003 Área + 0.0356
Hidrogeno	0.2 Área + 4
Metano	0.5 Área
Bióxido de Carbono	0.2 Área + 2

## F.2 Conversión y Selectividad.

Para determinar las moles de cada especie se plantea  $N_{ETOH_f}$  y  $N_P$ , Donde i representar cualquier producto de la reacción de reformación; H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Etileno y Acetaldehído.

$$N_P = (Factor * A)_{cromatografica} \quad F2.1$$

El porcentaje de conversión está definida por los moles que se consumen en la reacción con respecto a los alimentados.

$$x = \frac{N_{ETOH_i} - N_{ETOH_f}}{N_{ETOH_i}} \times 100 \quad F2.2$$

Los moles alimentados de reactivo limitante (Etanol) que aparecen en la ecuación F2.2 pueden ser determinados por la cantidad alimentada que no pasa por el reactor.

Prueba	Unidades de área cromatográfica
1	197 089
2	151 840
3	137 788
4	161 525
5	150 088

---


$$A_{ETOH_i} = \frac{1}{5} \sum_1^5 Area \quad F2.3$$

$$N_{ETOH_i} = (Factor * A_{ETOH_i})_{cromatografica} \quad F2.4$$

Los moles de los productos a la salida del reactor o en cada análisis estarán dados por:

$$N_T = \sum N_p \quad F2.5$$

La selectividad de cada producto obtenido de la reacción de ESR, involucra un cociente entre la cantidad de moles producidos y el total en la mezcla resultante.

$$S_i = \frac{N_p}{N_T} \times 100 \quad F2.6$$

### F.3 Velocidad de Reacción Experimental.

La velocidad de reacción experimental se ha reportado con la siguiente expresión.

$$r_p = \frac{F_A}{W} x \quad F3.1$$

Donde el flujo del etanol se determina con ayuda de la presión parcial en el saturador.

$$F_A = \frac{P_{ETOH} v_0}{R T_s} \quad F3.2$$